



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 H01L 35/34, 35/16</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/11612</p> <p>(43) 国際公開日 1998年3月19日(19.03.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03263</p> <p>(22) 国際出願日 1997年9月16日(16.09.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/243811 1996年9月13日(13.09.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 小松製作所(KOMATSU LTD.)(JP/JP) 〒107 東京都港区赤坂2丁目3番6号 Tokyo, (JP) 小松エレクトロニクス株式会社 (KOMATSU ELECTRONICS INC.)(JP/JP) 〒254 神奈川県平塚市四之宮2597番地 Kanagawa, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 福田克史(FUKUDA, Katsushi)(JP/JP) 佐藤泰徳(SATO, Yasunori)(JP/JP) 梶原 健(KAJIHARA, Takeshi)(JP/JP) 〒254 神奈川県平塚市万田1200 株式会社 小松製作所 研究所内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 木村高久, 外(KIMURA, Takahisa et al.) 〒104 東京都中央区湊1丁目8番11号 千代ビル6階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: THERMOELECTRIC SEMICONDUCTOR MATERIAL, MANUFACTURE PROCESS THEREFOR, AND METHOD OF HOT FORGING THERMOELECTRIC MODULE USING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 熱電半導体材料、その製造方法およびこれを用いた熱電モジュールおよび熱間鍛造方法</p> <p>(57) Abstract A thermoelectric semiconductor material having sufficient strength and performance and high production yield. The thermoelectric semiconductor material is characterized in that a sintered powder material of a thermoelectric semiconductor having a rhombohedral structure (or hexagonal structure) is hot-forged and plastically deformed to direct either the crystals of the sintered powder structure or the quasi-crystals constructing the crystals in a crystal orientation having an excellent performance index.</p> <div data-bbox="714 1260 1429 1827"> </div>		

(57) 要約

本発明は、十分な強度と性能を具備し、製造歩留りの高い熱電半導体材料を提供することを目的とする。本発明は、菱面体構造（六方晶構造）を有する熱電半導体の粉末焼結材を熱間で鍛造し、塑性変形させることで、粉末焼結組織の結晶粒あるいは結晶粒を構成する亜結晶粒が性能指数の優れた結晶方位に配向するように形成したことを特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出版のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロベニア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロバキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CC	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MW	モザンビーク	UG	ウガンダ
CF	コンゴ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CJ	コート・ジボアール		日本	NL	オランダ	VN	ベトナム
CM	カメルーン	JP	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
CZ	チェコ共和国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KZ	大韓民国	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	LC	カーザフスタン	RU	ロシア連邦		
EE	エストニア	LI	セントルシア	SD	スーダン		
			リヒテンシュタイン				

## 明細書

熱電半導体材料、その製造方法およびこれを用いた熱電モジュールおよび熱間鍛造方法

## 技術分野

本発明は、熱電半導体材料、その製造方法およびこれを用いた熱電モジュールさらには熱間鍛造方法に関する。

## 背景技術

ペルチェ効果、あるいはエッチングスハウゼン効果を利用した電子冷却素子、あるいはゼーベック効果を利用した熱電発電素子は、構造が簡単で、かつ取扱いが容易で安定な特性を維持できることから、広範囲にわたる利用が注目されている。特に電子冷却素子としては、局所冷却および室温付近の精密な温度制御が可能であることから、オプトエレクトロニクス、半導体レーザなどの恒温化などに向けて広く研究が進められている。

この電子冷却および熱電発電に用いる熱電モジュールは、図12に示すようにp型半導体5とn型半導体6とを金属電極7を介して接合してpn素子対を形成し、このpn素子対を複数個直列に配列し、接合部を流れる電流の方向によって一方の端部が発熱せしめられると共に他方の端部が冷却せしめられるように構成されている。この熱電素子の材料には、その利用温度域で、物質固有の定数であるゼーベック係数 $\alpha$ と比抵抗 $\rho$ と熱伝導率 $K$ によって表わされる性能指数 $Z$  ( $= \alpha^2 / \rho K$ ) が大きな材料が用いられる。

熱電半導体材料の多くはその結晶構造に起因した熱電性能の異方性をもつ、すなわち性能指数 $Z$ が結晶方位により異なる。そのため、単結晶材料では熱電性能の大きな結晶方位に通電し使用する。一般に異方性結晶は劈開性をもち材料強度が脆弱であるため、実用材としては単結晶は使用せず、ブリッジマン法などで一方向凝固させ熱電性能の大きな結晶方位に配向させたものが使用される。

しかしながら、一方向凝固材料も単結晶程ではないが材料強度が脆弱であり、

素子加工時に素子の割れやかけが生じ易いという問題がある。これら結晶材料に対し、粉末焼結材料は劈開性がなく材料強度が飛躍的に向上するが、結晶方位の配向がランダムあるいは結晶配向性をもつものの緩やかな分布をもつために、熱電性能が結晶材料に比べ劣ってしまうという問題があった。このように十分な強度と性能をもち合わせた熱電半導体材料は従来存在しなかった。すなわち、電子冷却素子として一般に用いられる結晶材は、テルル化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )、テルル化アンチモン ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) およびセレン化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) の混晶系であるが、これら結晶は著しい劈開性を有しており、インゴットから熱電素子を得るためのスライシング、ダイシング工程等を経ると、割れや欠けの為に歩留りが極めて低くなるという問題があった。

そこで、機械的強度の向上のために粉末焼結素子を形成する試みがなされている。このように結晶としてではなく、粉末焼結体として用いると劈開性の問題はなくなるが、先に述べたように配向性が低いためにその性能が劣る。すなわち、性能指数  $Z$  が小さいという問題があった。

本発明は、上記実情に鑑みてなされたもので、十分な強度と性能を具備し、製造歩留りの高い熱電半導体材料を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

ここで、この明細書、請求の範囲において使用する用語の定義について説明する。

結晶粒とは、結晶組織を構成する単位であり、その周囲を粒界に囲まれている。例えば、粉末焼結材の場合は、その焼結材を形成する際の粉体の粒に起因するものである。

また、亜結晶粒とは、結晶粒の構成単位であって、この明細書においては、結晶学上の単一な結晶をいう。

ここで、結晶粒は1つの亜結晶粒からなる場合と複数の亜結晶粒からなる場合の両方が考えられるが、この明細書においてはいずれの場合も含む。

従って、亜結晶粒が配向すれば結晶粒が揃うことになる。

本発明の第1では、所望の組成をもつように材料粉末を混合し、加熱溶解せし



める加熱工程と、菱面体構造（六方晶構造）を有する熱電半導体材料の固溶インゴットを形成する凝固工程と、前記固溶体インゴットを粉砕し固溶体粉末を形成する粉砕工程と、前記固溶体粉末の粒径を均一化する整粒工程と、粒径の均一となった前記固溶体粉末を加圧焼結せしめる焼結工程と、この粉末焼結体を熱間で塑性変形させ、展延することで、粉末焼結組織の結晶粒が性能指数の優れた結晶方位に配向せしめる熱間すえこみ鍛造工程とを含むことを特徴とする。

望ましくは、前記熱間すえこみ鍛造工程は、熱間で前記粉末焼結体を一軸方向のみ展延させるすえこみ鍛造工程であることを特徴とする。

また望ましくは、前記熱間すえこみ鍛造工程は、前記焼結工程における加圧方向と一致する方向に加圧しつつ展延する工程であることを特徴とする。

更に望ましくは、前記熱間すえこみ鍛造工程の後さらに、熱処理を行う熱処理工程を含むことを特徴とする。

本発明の第2では、所望の組成のビスマス、アンチモン、テルル、セレンを主成分とする混合物を加熱溶解せしめ、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系熱電半導体材料の固溶体インゴットを形成するインゴット形成工程と、前記固溶体インゴットを粉砕し固溶体粉末を形成する粉砕工程と、前記固溶体粉末の粒径を均一化する整粒工程と、粒径の均一となった前記固溶体粉末を加圧焼結せしめる焼結工程と、この粉末焼結体を熱間で塑性変形させ、展延することで、粉末焼結組織の結晶粒が性能指数の優れた結晶方位に配向せしめる熱間すえこみ鍛造工程とを含むことを特徴とする。

望ましくは、前記熱間すえこみ鍛造工程は、熱間で前記粉末焼結体を一軸方向のみ展延させるすえこみ鍛造工程であることを特徴とする。

望ましくは、前記熱間すえこみ鍛造工程は、前記焼結工程における加圧方向と一致する方向に加圧しつつ展延する工程であることを特徴とする。

また望ましくは、前記熱間すえこみ鍛造工程の後さらに、熱処理を行う熱処理工程を含むことを特徴とする。

さらに望ましくは、前記整粒工程後、前記焼結工程に先立ち、前記固溶体粉末を水素雰囲気中で熱処理する水素還元工程を含むことを特徴とする。

本発明の第3では、所望の組成のビスマス、アンチモンを主成分とする混合物を、加熱溶解せしめ、 $\text{BiSb}$ 系熱電半導体材料の固溶体インゴットを形成する

インゴット形成工程と、前記固溶体インゴットを粉砕し固溶体粉末を形成する粉砕工程と、前記固溶体粉末の粒径を均一化する整粒工程と、粒径の均一となった前記固溶体粉末を加圧焼結せしめる焼結工程と、この粉末焼結体を塑性変形させ、展延することで、粉末焼結組織の結晶粒が性能指数の優れた結晶方位に配向せしめる熱間すえこみ鍛造工程とを含むことを特徴とする。

望ましくは、前記熱間すえこみ鍛造工程は、熱間で前記粉末焼結体を一軸方向のみ展延させるすえこみ鍛造工程であることを特徴とする。

望ましくは、前記熱間すえこみ鍛造工程は、前記焼結工程における加圧方向と一致する方向に加圧しつつ展延する工程であることを特徴とする。

また望ましくは、前記熱間すえこみ鍛造工程の後さらに、熱処理を行う熱処理工程を含むことを特徴とする。

本発明の第4では、BiSb系熱電半導体材料の粉末焼結材を熱間ですえこみ鍛造し、塑性変形させることで、粉末焼結組織の結晶粒が性能指数の優れた結晶方位に配向するように形成した熱電半導体材料を提供することを特徴とする。

本発明の第5では、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系熱電半導体材料の粉末焼結材を熱間ですえこみ鍛造し、塑性変形させることで、粉末焼結組織の結晶粒のc軸が配向するように形成した熱電半導体材料を提供することを特徴とする。

本発明の第6では、BiSb系熱電半導体材料の粉末焼結材を一軸方向のみ展延しうる状態にして熱間すえこみ鍛造し、塑性変形させることで、粉末焼結組織の結晶粒が性能指数の優れた結晶方位に配向するように形成した熱電半導体材料を提供することを特徴とする。

本発明の第7では、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系熱電半導体材料の粉末焼結材を一軸方向のみ展延しうる状態にして熱間すえこみ鍛造し、塑性変形させることで、粉末焼結組織の結晶粒のc軸が配向するように形成した熱電半導体材料を提供することを特徴とする。

本発明の第8では、菱面体構造（六方晶構造）を有するp型およびn型の熱電半導体材料の粉末焼結材をそれぞれ熱間すえこみ鍛造し、塑性変形させることで、粉末焼結組織の結晶粒の劈開面が揃うように配向したp型およびn型の熱電半導体材料と、前記p型およびn型の熱電半導体材料の上面および下面に互いに相対

向するように固着せしめられた各々1対の電極とを具備し、電流が前記劈開面に沿って流れるように構成した熱電モジュールを提供することを特徴とする。

本発明の第9では、p型およびn型の $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系熱電半導体材料の粉末焼結材をそれぞれ熱間すえこみ鍛造し、塑性変形させることで、粉末焼結組織の結晶粒のc軸が配向したp型およびn型の熱電半導体材料と、前記p型およびn型の熱電半導体材料の上面および下面に互いに相対向するように固着せしめられた各々1対の電極とを具備し、電流が前記c軸に垂直な方向に沿って流れるように構成した熱電モジュールを提供することを特徴とする。

本発明の第10では、上記熱間すえこみ鍛造工程は、粉末焼結体を、再結晶温度以下で熱間すえこみ鍛造する工程であることを特徴とする。

本発明の第11では、上記熱間すえこみ鍛造工程は、粉末焼結体を、 $350^\circ\text{C}$ 以上 $550^\circ\text{C}$ 以下で熱間すえこみ鍛造する工程であることを特徴とする。

本発明の第12では、上記熱間すえこみ鍛造工程は、粉末焼結体の密度比が最終的に97%以上になるように熱間すえこみ鍛造する工程であることを特徴とする。

本発明の第13では、上記熱間すえこみ鍛造工程は、密度比が97%以上の粉末焼結体を、熱間すえこみ鍛造することにより、最終的に、当該密度比以上にする工程であることを特徴とする。

本発明の第14では、上記熱間すえこみ鍛造工程は、粉末焼結体を、 $500\text{ kg/cm}^2$ 以下の荷重圧力で、熱間すえこみ鍛造する工程であることを特徴とする。

本発明の第15では、上記熱間すえこみ鍛造工程は、粉末焼結体を、 $70\text{ kg/cm}^2$ 以上 $350\text{ kg/cm}^2$ 以下の初期荷重圧力で、熱間すえこみ鍛造する工程であることを特徴とする。

本発明の第16では、上記熱間すえこみ鍛造工程は、粉末焼結体を、自由方向に展延した後、当該自由方向を規制した状態で更に加圧する工程であることを特徴とする。

本発明の第17では、上記熱間すえこみ鍛造工程の後、さらに、粉末焼結体を、熱間で型入れ鍛造する熱間型鍛造工程を行うようにしたことを特徴とする。

本発明の第18では、上記熱間すえこみ鍛造工程を複数回繰り返し行うように

したことを特徴とする。

本発明の第19では、BiSb系熱電半導体材料の粉末焼結材を、熱間ですえこみ鍛造し、塑性変形させることで、密度比を97%以上にしたことを特徴とする。

本発明の第20では、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系熱電半導体材料の粉末焼結材を、熱間ですえこみ鍛造し、塑性変形させることで、密度比を97%以上にしたことを特徴とする。

本発明の第21では、六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒のC面が、特定の軸或いは特定の面に配向するように形成したことを特徴とする。

望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特徴とする。

また、本発明の第22では、六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で80%以上の亜結晶粒のC面が特定の軸方向あるいは特定の平面に対して±30度の範囲内に配向されるように形成したことを特徴とする。

望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特徴とする。

また、本発明の第23では、六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で50%以上の亜結晶粒のC面が特定の軸方向あるいは特定の平面に対して±15度の範囲内に配向されるように形成したことを特徴とする。

望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特

徴とする。

また、本発明の第 2 4 では、熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒の大きさが、一定の大きさ以下に細くなり、かつ亜結晶粒の粒径が一定範囲内の粒径に揃えられていることを特徴とする。

望ましくは、熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

望ましくは、熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特徴とする。

望ましくは、塑性加工は、再結晶温度以下で行うことを特徴とする。

また、本発明の第 2 5 では、熱電半導体材料を塑性加工することで、当該熱電半導体材料を、熱電モジュールを構成する素子の所望の形状に成形したことを特徴とする。

望ましくは、熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

望ましくは、熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特徴とする。

また、本発明の第 2 6 では、熱電半導体材料を塑性加工することで、当該熱電半導体材料のせん断強度の平均値を一定値以上にするとともに、せん断強度のばらつきを一定の範囲内に収めるようにしたことを特徴とする。

望ましくは、熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

望ましくは、熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特徴とする。

また、本発明の第 2 7 では、第 2 1 発明の構成に加えて、六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、単結晶に対する密度の比が 9 7 % 以上にされていることを特徴とする。

望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特徴とする。

また、本発明の第 2 8 では、第 2 1 発明の構成に加えて、六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工した後に、熱処理したことを特徴とする。

望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特

徴とする。

また、本発明の第29では、第21発明の構成に加えて、六方晶構造を有する熱電半導体材料は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ のいずれかあるいはこれらの内2種類、3種類、あるいは4種類を組合せてなる組成であることを特徴とする。

望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特徴とする。

また、本発明の第30では、六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒のC面が、特定の軸或いは特定の面に配向するようにp型およびn型の熱電半導体材料を形成し、

電流または熱流が、前記組織を構成する亜結晶粒のC面が最も配向した方位に流れるように、前記p型およびn型の熱電半導体材料を一对の電極を介して接合したpn素子対を、熱電モジュールが少なくとも1つ具えていることを特徴とする。

望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特徴とする。

すなわち、本発明では、熱電半導体材料の単結晶が元来もつ熱電性能の異方性に着目し、強度はあるが組織を構成する結晶粒の配向性が劣る粉末焼結材などの熱電半導体インゴットを、熱間鍛造（ホットホージ）などの塑性加工によって材料の降伏応力を越える荷重を与えることで塑性変形させ、結晶配向を改善させるようにしたものである。

ここで、本発明の塑性加工すべき対象は、六方晶構造を有する熱電半導体材料であり、この概念の中には、熱電半導体材料の粉末を、加圧、加熱のいかにかわらず成形させた粉末成形体、熱電半導体材料の粉末を加圧、加熱することによって焼結させた粉末焼結材などが含まれる。特に、粉末焼結材を塑性加工する

のが望ましい。

また、塑性加工の概念には、鍛造（すえこみ鍛造、型鍛造）、圧延、押し出しなどの各種加工が含まれる。特に、熱間すえこみ鍛造による塑性加工法が望ましい。

こうした塑性加工がなされることにより、塑性変形が進行し、これに伴い圧縮方向にインゴットは縮む。一方、圧縮面方向にインゴットは展伸していく。この変形によりインゴットの組織を構成する結晶粒は偏平に塑性変形を起しつつ、劈開面が圧縮方向に垂直になるように配向していく。つまり、六方晶C面での結晶粒を構成する亜結晶粒のすべりが優先的に発生し、単純な一軸加圧の圧延、鍛造では、C軸が圧縮方向に配向し、押し出しでは、C面が押し出し方向に配向する。

このようにして特定の方向の熱電性能が向上する。

また、適当な温度で塑性加工を行うことにより結晶欠陥形成と結晶欠陥の回復が同時に起こり、熱電半導体材料の組織を構成する亜結晶粒の大きさは一定の大きさ以下にまで細くなり、かつ亜結晶粒の粒径は所定の大きさ以下に均一に揃い、組織上、緻密な組織になる。こうした緻密な組織は強度的にも優れており、塑性加工前の粉末焼結材などの強度を越えた十分な強度を得ることができる。

熱電半導体の塑性加工では、この結晶欠陥とその回復、さらには粉末焼結材料の結晶粒界の流れが生じていると考えられるが、この詳細は未だ不明である。

ただし、塑性変形量が大きい程、偏光顕微鏡でみた亜結晶粒の組織が均一、微細であり、塑性加工による結晶欠陥とその回復が配向改善に大きく寄与していることが明らかである。ここで、温度が高くなると結晶欠陥とその回復は促進されるが、塑性加工温度が再結晶温度以上では、転位の移動と回復が早くなり、変形速度も速くなるが、一方では結晶粒が配向とは関係なく粒成長してしまい、配向度が低くなってしまう。

結局、熱電半導体材料を塑性加工するには、それに最適な所定の温度以下で行うことが望ましく、結晶粒が成長し配向が失われてしまう再結晶温度以下であることが望ましい。ただし、逆に、温度が低すぎると、塑性変形自体が遅くなり、実用的な加工に適さない。よって、温度の下限値も存在する。

このように適切な温度で塑性加工することにより特定の方向の熱電性能がよく

なり、強度を維持しつつ性能の良好な熱電半導体材料を得ることができる。

従って、機械的強度が高くかつ配向性に優れた熱電材料を用いて、信頼性の高い熱電モジュールを得ることが可能となる。この場合、電流または熱流が、結晶粒のC面が最も配向した方位（熱電性能が最もよい方位）に流れるように、p型およびn型の熱電半導体材料を一对の電極を介して接合することで、pn素子対を構成すれば、熱電モジュールの熱電性能を高めることができる。すなわち、最大温度差が大きくとれ、冷却効率もよい熱電モジュールを得ることができる。

また、密度比の観点からみると、熱電半導体材料の密度比は、97%以上であることが望ましい。

すなわち、熱電半導体材料の密度比が低いと熱伝導度が低下するが、熱電性能は電気抵抗が増大するため低下し、また材料の強度も低下する。結局、熱電性能を向上させることができ、材料の強度も損なわない密度比というものが存在し、熱電半導体材料を塑性加工することによってその密度比が97%以上になればよいということである。

ここで、密度比とは、塑性加工された粉末焼結材などの熱電半導体材料の密度（圧粉密度）と、この塑性加工後の熱電半導体材料と同一組成の単結晶の真密度（理想密度）との比のことである。

また、本発明では、熱電半導体材料を塑性加工しているので、熱電モジュールを構成する素子が要求するいかなる形状（たとえばドーナツ形状）にも柔軟に対応できるとともに、成形を容易に行うことができる。

また、熱電モジュールが破壊する場合は、せん断応力が当該熱電モジュールにかかり、p型、n型素子が折れる場合が多い。

本発明では、熱電半導体材料の強度が向上しており、せん断強度の平均値が所定値以上になっており、せん断強度のばらつき（分散、標準偏差など）も一定範囲内に収まっているので、素子の折れを高い確率で防止することができ、熱電モジュールの耐久性、信頼性を向上させることができる。

また、本発明では、単結晶ではなく粉末成形体、粉末焼結材を塑性加工することによって形成されるため、組成比を比較的自由に選択でき、性能指数Zの高いものを得ることができる。組成は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Sb}$



$2\text{Se}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ のいずれかあるいはこれらの内2種類、3種類、あるいは4種類を組合せてなる組成であることが、望ましい。

また、本発明では、熱電半導体を塑性加工した後に、熱処理をしてもよく、この場合には、残留歪みが除去され、塑性加工により生じた転位の再配列（回復）がさらに進行し電気抵抗を下げることができ、性能指数 $Z$ をより向上させることができる。

また、単結晶あるいは多結晶の材料をそのまま用いた場合に比べ、割れ等による製造歩留りの低下も大幅に低減される。

以下、本発明による熱電半導体材料および熱電モジュールの特性を、主として $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系半導体材料の場合により説明するが、本発明は、その説明により限定されるものではない。 $\text{BiSb}$ 系半導体材料であってもよい。

なお、ここで $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系熱電半導体材料とは、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ （ $0 \leq x \leq 2$ 、 $0 \leq y+z \leq 3$ ）であらわされるものをいい、結晶中に不純物を含むものも含まれるものとする。同様に、 $\text{BiSb}$ 系半導体材料とは、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ （ $0 < x < 1$ ）であらわされるものをいい、結晶中にドーパントとしての不純物を含むものも含まれるものとする。

また、本発明の範囲は、ホットプレス（加圧焼結）によって得られた粉末焼結体を、熱間すえこみ鍛造する範囲に限定されるわけではない。

固溶体粉末を加圧した加圧体を熱間すえこみ鍛造してもよく、固溶体粉末を加圧した後、焼結させた焼結体を熱間すえこみ鍛造してもよい。さらには、材料を溶融し、凝固させたものを所望の固溶体ブロックとして切り出し、これを直接、熱間すえこみ鍛造してもよい。

また、本発明の範囲は、熱電半導体材料を熱間鍛造で得る場合に限定されるわけではない。

本発明の熱間鍛造の適用対象材料としては、六方晶構造、層状構造、またはタングステンブロンズ構造からなる磁性材料、誘電体材料、超伝導体材料が含まれ、たとえばビスマス層状構造強誘電体、ビスマス層状構造高温超伝導体などが挙げられる。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の熱電半導体の製造方法における熱間すえこみ鍛造を示す概念図

図 2 は本発明による熱間すえこみ鍛造後の熱電半導体材料の顕微鏡写真

図 3 は本発明による熱間すえこみ鍛造前の熱電半導体材料の顕微鏡写真

図 4 は本発明の熱電半導体の製造方法のフローチャートを示す図

図 5 は本発明の第 1 の実施例の方法で用いられるすえこみ装置を示す図

図 6 は本発明の熱間すえこみ鍛造における鍛造時間とインゴット厚さとの関係を測定した結果を示す図

図 7 はこのインゴットの 4 半部分の単結晶に対する密度比の分布を示す図

図 8 は本発明の熱間すえこみ鍛造における加圧力とインゴットの厚さ減少量との関係を示す図

図 9 は本発明の第 2 の実施例の方法で用いられるすえこみ装置を示す図

図 10 は本発明実施例の方法における圧力と時間およびインゴット厚さの関係を示す図

図 11 はこのインゴットの 4 半部分の単結晶に対する密度比の分布を示す図

図 12 は熱電モジュールを示す図

図 13 は本発明の方法で形成した熱電素子材料を用いて形成した熱電モジュールの放熱面温度と最大温度差との関係を示す図

図 14 は本発明の方法で形成した熱電素子材料を用いて形成した熱電モジュールの放熱面温度と最大温度差との関係を示す図

図 15 本発明の実施例の方法における圧力およびインゴット高さの時間変化を示す図

図 16 は本発明の実施例の鍛造工程を繰り返し行う様子を示す図

図 17 は本発明の実施例で作成された熱電モジュールの強度を計測する様子を説明する図

図 18 は本発明の実施例の方法における圧力およびインゴット高さの時間変化を示す図

図 19 は本発明の実施例の方法における圧力およびインゴット高さの時間変化を示す図

図 20 は鍛造インゴットの物性値を計測する測定ピースを示す図

図 2 1 は本発明の実施例の方法における圧力およびインゴット高さの時間変化を示す図

図 2 2 は本発明の実施例の方法における圧力およびインゴット高さの時間変化を示す図

図 2 3 は本発明の実施例の方法における圧力およびインゴット高さの時間変化を示す図

図 2 4 は本発明の実施例の方法における圧力およびインゴット高さの時間変化を示す図

図 2 5 は本発明の実施例の方法における圧力およびインゴット高さの時間変化を示す図

図 2 6 は本発明の実施例の方法における圧力およびインゴット高さの時間変化を示す図

図 2 7 は本発明の実施例の方法における圧力およびインゴット高さの時間変化を示す図

図 2 8 は本発明の実施例の方法における圧力およびインゴット高さの時間変化を示す図

図 2 9 は本発明の実施例の方法における圧力およびインゴット高さの時間変化を示す図

図 3 0 は本発明の実施例のすえこみ装置を説明する図

図 3 1 は本発明の実施例のすえこみ装置を説明する図

図 3 2 は X 線解析による配向分布計測を説明する図

図 3 3 は配向分布関数を示すグラフ

図 3 4 は本発明の熱電半導体材料の組織を示す顕微鏡写真で、塑性加工前後の組織を比較するために用いた写真

図 3 5 は本発明の熱電半導体材料の破損面の組織を示す顕微鏡写真で、塑性加工前後の組織を比較するために用いた写真

図 3 6 は本発明の熱電半導体材料の図 3 5 とは異なる破損面の組織を示す顕微鏡写真で、塑性加工前後の組織を比較するために用いた写真

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例について、図面を参照しつつ詳細に説明する。

本発明では、熱電半導体材料の一つである粉末焼結による焼結インゴットを図1(a)および(b)に概念図を示すような、塑性加工の一つである熱間すえこみ鍛造により、図2に示すように結晶粒が層状に配向するように処理したことを特徴とする。図2は自由鍛造後、図3は自由鍛造前の状態を示す顕微鏡写真である。

これら図1、図2に示す写真は、熱間すえこみ鍛造後の材料と熱間すえこみ鍛造前の材料を、それぞれエポキシ樹脂中に埋め込み、それぞれの材料表面が鏡面になるまで研磨した後に酸性溶液でエッチングした組織写真であり、写真の上下方向が、鍛造時、焼結時の加圧方向となっている。

図3の鍛造前の状態では、波立つような形状で組織が観察される。この波状粒は、粉末焼結材を形成する際の粉体の粒に起因する結晶粒である。

図2の鍛造後の状態では、図3でみえていた波状の結晶粒が鍛造をすることにより細長く展延されて結晶粒が加圧方向に垂直に層状に配向していることがわかる。

なお、写真中の円形の穴は、エッチングのときに生じたものであり、組織そのものを示すものではない。

図4は、n型の $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 熱電半導体材料の製造工程を示すフローチャートである。

すなわち、図4に示すように、ビスマスBi、テルルTe、セレンSeの元素単体を、化学量論比 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.30}$ となるように秤量し、さらにキャリア濃度を調整する化合物を適量に添加したものを、溶解、混合、凝固させ、溶性材料を作成した。この溶性材料をスタンプミル、ボールミル等で粉砕した後、150メッシュおよび400メッシュの篩にかけ400メッシュの篩上に残ったものを選び、粒径 $34 \sim 106 \mu\text{m}$ 程度の粉末に揃える。ここで整粒後、真空排気下所定容量のガラスアンプル内に所定容量の粉末を供給し、水素を注入して0.9気圧に封止したのち、 $350^\circ\text{C}$ の加熱炉内で10時間の熱処理を行うことにより、水素還元を行った。そして、この粉末をホットプレス装置にて、アルゴン雰囲気中で、焼結温度 $500^\circ\text{C}$ 、加圧力 $750 \text{ kg/cm}^2$ で粉末焼結をおこなった。

焼結インゴットの大きさは、断面積が $32\text{ mm} \times 32\text{ mm}$ 、厚さは $20\text{ mm}$ であった。このインゴットのゼーベック係数は負であり、この材料はn型を有する。そしてこれを熱間すえこみ鍛造により鍛造する。

鍛造工程は、図5に示すように、このインゴットを超硬合金製のすえこみ装置に設置し、アルゴン雰囲気中で、 $450^\circ\text{C}$ にて $150\text{ kg/cm}^2$ で上部から加圧焼結時の加圧方向と同一方向に加圧することによってなされる。この結果、焼結インゴットは圧縮される。ここで図5(a)は上面図、図5(b)は断面図である。このすえこみ装置は、ベース1とベース1に直交して起立せしめられた円筒状のスリーブ2とこのスリーブ2に挿通せしめられるように形成されたパンチ3とを具備し、上述したインゴット4をベース1上に載置し、パンチ3で押圧するように構成されている。そしてこの装置は超硬製であり $450^\circ\text{C}$ 程度に図示しない加熱装置によって加熱されるように構成されている。この装置によればインゴット4は上方および下方の2方向からのみに加圧され、他の方向は自由状態になっており、C軸方向が揃うように鍛造される。図6は鍛造時間とインゴット厚さとの関係を測定した結果を示す図である。加圧時間12時間の加圧によりインゴットの厚みは、約 $1/2$ の約 $8\text{ mm}$ になり、底面積は約2倍の $48 \times 5\text{ mm}$ 角になった。図7はこのインゴットの4半部分の単結晶に対する密度比の分布である。熱電性能は密度が低下すると減少し強度も弱くなるので使用できる部分は97%以上の密度比の部分となる。

この熱間鍛造インゴットと鍛造前のインゴット中心部の熱電性能は表1に示すようになった。このn型材料の場合、熱間鍛造による結晶欠陥のためにキャリアが減少し、比抵抗、ゼーベック定数が増大するが、 $0.9$ 気圧のアルゴンガスと共にガラスアンプル中に封入して $400^\circ\text{C}$ 48時間熱処理することで鍛造（フォージ）のための格子欠陥はなくなり、キャリア濃度は出発インゴットと同じになった。これはゼーベック定数が同じことで理解できる。

表 1

	ホットプレスインゴット	ホットホージのみ	ホットホージ後熱処理
比抵抗 ( $m\ \Omega/cm$ )	1.100	1.154	1.014
ゼーベック定数 ( $\mu\ V/deg$ )	-190	-198	-191
熱伝導率 ( $mW/cmdeg$ )	13.9	13.7	14.4
性能指数 ( $\times 10^{-3}\ 1/deg$ )	2.36	2.48	2.50

さらに圧縮比を変えて熱間鍛造を行い、熱処理後の材料の性能を比較した。この結果を表 2 に示す。

表 2

圧縮比	1/2	1/4	1/10
比抵抗 ( $m\ \Omega/cm$ )	1.014	0.969	0.92
ゼーベック定数 ( $\mu\ V/deg$ )	-191	-190	-191
熱伝導率 ( $mW/cmdeg$ )	14.4	14.6	15.0
性能指数 ( $\times 10^{-3}\ 1/deg$ )	2.50	2.55	2.64

表 2 から明らかなように、圧縮比が増加すると塑性変形量が大きくなり、配向が改善され、熱電性能も改善される。加圧力を増すことにより、図 8 に示すように圧縮速度（厚さ減少量）は増大し、加工時間は短縮されるが、周辺部に加工時のひび割れができて密度の高い部分が減少し使用できる個所が減少する。従って加圧力は、ひび割れのできない程度とするのが望ましい。この加圧力はインゴットとベースおよびパンチとの接した部分の摩擦力にも依存する。展延をスムーズにするために、カーボン粉末、BN 粉末等を鍛造前にパンチの底面およびベースの上面に塗布した。このことによりひびを生じることなく変形させ易くなる。

このように本発明の方法によれば、鍛造時のひびなどによる密度低下がなく歩留まりが高く、極めて配向性の良好な熱電半導体材料を得ることが可能となる。

なお、この熱間鍛造工程は、アルゴン雰囲気中でおこなったが、これに限定されることなく真空中でもよいし、また他の不活性ガス雰囲気中でもよい。

次に本発明の第 2 の実施例として、一軸方向のみ自由展延させるすえこみ鍛造方法について説明する。この方法では、鍛造工程を、図 9 に示すように、このインゴットを超合金製のすえこみ装置に設置し、 $450^{\circ}C$  にて  $100 \sim 500$

$\text{kg/cm}^2$ で5時間、加圧焼結時の加圧方向と同一方向に加圧することによってなされる。この結果、焼結インゴットは圧縮される。ここで図9(a)はすえこみ鍛造前、図9(b)はすえこみ鍛造後の状態を示す。このすえこみ装置は、ベース11とベース11に直交して起立せしめられ、内部に直方体状の空洞Hを有する円柱状のスリーブ12とこのスリーブ12の空洞Hに挿通せしめられるように形成されたパンチ13とを具備し、インゴット14をベース11上に載置し、パンチ13で押圧するように構成されている。そしてこの装置は超硬製であり450℃程度に図示しない加熱装置によって加熱されるように構成されている。ここでインゴットは厚さ30mm、幅40mm、展延される方向の長さが18mmであった。この装置によればインゴット14は上方および下方およびスリーブ内の空洞の幅方向から規制され、残る2方向についてはスリーブの壁に接触するまではこれらの方向は自由状態になっており、劈開面が揃うように鍛造される。この工程で印加する圧力と経過時間に対するインゴット厚さを測定した結果を図10に示す。この図から明らかなように、加圧時間5時間の加圧によりインゴットの厚さは、約7mmになり、長さ方向はスリーブの壁にあたるまで加圧したために、型の長手方向の長さと同じ80mmであった。そしてこのインゴットの9割程度が密度比98%以上であった。図11は、このインゴットの半分の単結晶に対する密度比の分布である。熱電性能は密度比が減少すると低下し材料強度も弱くなる。この例では、使用できる部分は97%以上の密度比の部分であるため、ほとんどすべてが使用可能であることになる。

この熱間鍛造後、熱処理したインゴットと鍛造前のインゴット中心部の熱電性能は表3に示すようになった。このn型材料の場合、熱間鍛造による結晶欠陥のためにキャリアが減少し、比抵抗、ゼーベック定数が増大するが前記第1の実施例と同様にアルゴンガス雰囲気中で熱処理することで鍛造（フォージ）のための格子欠陥はなくなり、キャリア濃度は出発インゴットと同じになる。これはゼーベック定数が同じことで理解できる。

表 3

	ホットプレスインゴット	ホットホージ 中心部	ホットホージ 端部
比抵抗 ( $m\Omega/cm$ )	1.200	0.950	1.050
ゼーベック定数 ( $\mu V/deg$ )	-200	-200	-198
熱伝導率 ( $mW/cmdeg$ )	13.8	15.0	14.2
性能指数 ( $\times 10^{-3} 1/deg$ )	2.40	2.81	2.63

次に本発明の第3の実施例として、p型素子を形成する方法について説明する。ビスマスBi、テルルTe、アンチモンSbの元素単体を、化学量論比Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub>となるように秤量し、さらにキャリア濃度を調整するTeを適量に添加したものを、溶解、混合、凝固させ、溶性材料を作成した。この溶性材料をスタンプミル、ボールミル等で粉砕した後、150メッシュおよび400メッシュの篩にかけ400メッシュの篩上に残ったものを選び、粒径34~106 $\mu m$ 程度の粉末に揃える。p型材料の場合は微粒子および粉末酸化の影響が小さいため水素還元工程は行わなかった。そしてこの粉末をホットプレス装置にて焼結温度500℃、加圧力750 $kg/cm^2$ で粉末焼結をおこなった。焼結インゴットの大きさは、高さ30mm、幅40mm、長さ18mmに切断し、実施例2で用いたのと同じすえこみ装置に設置し、これを熱間すえこみ鍛造により鍛造する。

鍛造工程は、このインゴットを、図9に示したのと同様、超硬合金製のすえこみ装置に設置し、500℃にて100~500 $kg/cm^2$ で5時間、加圧焼結時の加圧方向と同一方向に加圧することによって、焼結インゴットは圧縮される。この熱間鍛造インゴットと鍛造前のインゴット中心部の熱電性能は表4に示すようになった。このp型材料の場合はn型ほど熱間鍛造によるキャリアの減少がみられなかったため、熱処理はしない。熱処理を行った場合は、キャリア濃度は出発インゴットよりも小さくなる。



表 4

	ホットプレスインゴット	ホットホージ 中心部	ホットホージ 端部
比抵抗 ( $m\Omega/cm$ )	1.080	1.100	1.274
ゼーベック定数 ( $\mu V/deg$ )	205	217	217
熱伝導率 ( $mW/cmdeg$ )	13.5	13.3	12.3
性能指数 ( $\times 10^{-3} 1/deg$ )	2.9	3.2	3.0

さらにまた同様にして  $Bi_{2.85}Te_{2.15}Se_{0.15}$  と  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  についても、熱間鍛造インゴットと鍛造前のインゴット中心部の熱電性能を測定しその結果をそれぞれ表 5 および表 6 に示す。

表 5

	ホットプレスインゴット	ホットホージ 中心部	ホットホージ 端部
比抵抗 ( $m\Omega/cm$ )	1.100	0.880	.990
ゼーベック定数 ( $\mu V/deg$ )	-200	-200	-197
熱伝導率 ( $mW/cmdeg$ )	15.8	16.9	15.8
性能指数 ( $\times 10^{-3} 1/deg$ )	2.35	2.70	2.48

表 6

	ホットプレスインゴット	ホットホージ 中心部	ホットホージ 端部
比抵抗 ( $m\Omega/cm$ )	1.200	1.220	1.300
ゼーベック定数 ( $\mu V/deg$ )	210	220	219
熱伝導率 ( $mW/cmdeg$ )	13.0	13.2	12.7
性能指数 ( $\times 10^{-3} 1/deg$ )	2.83	3.0	2.90

次に、このようにして前記第 2 の実施例の方法で形成された n 型である  $Bi_{2.7}Te_{2.3}Se_{0.3}$  のインゴットのうち密度 97% 以上、インゴットのうちの 8 割の部分を使用して、展延方向に垂直にスライスし、厚み 1.33 mm のウェハを形成する。このウェハの表面および裏面に電極金属層を形成した。そして、ダイシングを行い、0.64 mm 角のチップを形成した。この中から無作為に抽出したものを n 型素子とした (表 3 参照)。さらに前記第 3 の実施例の方法で形成された p 型である  $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$  インゴットを同じ大きさのチップに加工し、これを p 型素子とした (表 4 参照)。そしてこの n 型素子および p 型素子からなる pn 素子対を 18 対実装し、図 12 に示すような熱電モジュールを形成した。

そしてこの熱電モジュールを16個形成して、最大温度差を計測した。この最大温度差の平均値を算出し、これと放熱面温度との関係を図13に曲線aで示す。また比較のために同じ材料で形成し熱間すえこみ鍛造を行うことなくホットプレス後、ダイシングを行うようにし、他の工程はまったく同様にして熱電モジュールを形成した結果を曲線bに示す。放熱面温度が0℃～80℃の領域で、熱間すえこみ鍛造によって処理して形成した熱電モジュールの最大温度差はホットプレスで形成したモジュールの最大温度差を大幅に上回っており、表3、表4中の熱間すえこみ鍛造による熱電性能の向上をうらづけている。ここで最大温度差を与える電流値は両モジュール共に1.5から1.6Aであった。また最大温度差の標準偏差は0.4から0.5℃であった。さらにまた例えば放熱面温度が27℃のとき、熱間すえこみ鍛造によって処理して形成した熱電モジュールの最大温度差は75℃以上と極めて優れた結果を記録している。

ここで、上述したごとく形成された熱電モジュールの強度について検討を加える。

熱電モジュールが破壊する場合は、せん断応力が当該熱電モジュールにかかり、p型、n型素子が折れる場合が多い。

そこで、図17に示すように、供試材料として、熱電モジュールの製造過程で得られる片側のセラミック板15にp型素子5、n型素子6を半田接合したものを使用して、これらp型素子、n型素子のせん断強度を計測した。

すなわち、同図17(a)の側面図、同図17(b)の一部斜視図に示すように、プッシュプルゲージ16にて、p型素子5、n型素子6の根元にかけられた太さ0.15mmのワイヤ17を、10mm/minの速度で引き上げたときのせん断強度を計測するものである。

次表10は、熱間すえこみ鍛造が行われた鍛造インゴットに基づき生成されたp型素子、n型素子のせん断強度計測結果を示している。

また、次表11は、同じ材料でホットプレス後熱間すえこみ鍛造を行っていない焼結インゴットに基づき生成されたp型素子、n型素子のせん断強度計測結果を示している。

また、次表12は、同じ材料でホットプレスの代わりに、ストックバーガー法

にて一方向凝固溶製材料を生成し、この溶製材料に基づき生成された p 型素子、n 型素子のせん断強度計測結果を示している。

表 1 0

## 熱間鍛造材料を使用した素子のせん断強度

	P 型素子	N 型素子
せん断強度の平均値 (g/mm)	1 4 7 2	2 1 8 5
せん断強度の標準偏差 (g/mm)	1 1 2	1 5 8
測定素子数	5 2	5 2

表 1 1

## ホットプレス材料を使用した素子のせん断強度

	P 型素子	N 型素子
せん断強度の平均値 (g/mm)	1 4 3 0	1 9 1 4
せん断強度の標準偏差 (g/mm)	1 3 2	2 2 4
測定素子数	6 5	6 5

表 1 2

## 溶製材料を使用した素子のせん断強度

	P 型素子	N 型素子
せん断強度の平均値 (g/mm)	1 4 1 3	1 1 7 6
せん断強度の標準偏差 (g/mm)	4 2 9	3 4 7
測定素子数	5 3	5 3

これら表を比較すると、n 型素子 6 については、溶製材料の素子に較べて、熱間鍛造材料の素子とホットプレス材料の素子のせん断強度はともに大きくなっており（1 1 7 6 に対して 2 1 8 5、1 9 1 4）、熱間鍛造材料の素子はホットプレス材料の素子よりもさらに強度が大きくなっている（1 9 1 4 に対して 2 1 8 5）のがわかる。また、せん断強度の標準偏差についても溶製材料の素子、ホッ

トプレス材料の素子、熱間鍛造材料の素子の順で減少しているのがわかる（347に対して224、224に対して158）。

一方、p型素子5については、僅かの差ながらせん断強度の大きさは、溶製材料の素子、ホットプレス材料の素子、熱間鍛造材料の素子の順で大きくなっている（1413に対して1430、1430に対して1472）。せん断強度の標準偏差についても溶製材料の素子、ホットプレス材料の素子、熱間鍛造材料の素子の順で減少している（429に対して132、132に対して112）。

ここで、せん断強度の標準偏差が大きくなる程、せん断強度の平均値以下でも破壊が起こる可能性が高い、せん断強度の平均値以下での破壊確率が高いということの意味する。なお、標準偏差の代わりに、分散など、せん断強度値のばらつきを判断する他のパラメータを使用してもよい。

よって、熱間鍛造材料にて生成された素子は、他の材料の素子に較べてせん断強度が高いのみならず、せん断強度の平均値以下での破壊確率が低く、信頼性が高いと結論づけられる。

このため熱電モジュールに熱間鍛造材料を用いることによって、モジュール組立時の破損を少なくし、耐久性を高くでき、信頼性を向上させることができる。

また同様にして、 $\text{Bi}_{1.2}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ と $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ についても、（表5および表6参照）同様にそれぞれn型素子およびp型素子を形成し、熱電モジュールを作成した。この熱電モジュールの最大温度差の平均値を算出し、これと放熱面温度との関係を図14に曲線aで示す。また比較のために同じ材料で形成し熱間すえこみ鍛造を行うことなくホットプレス後、ダイシングを行うようにし、他の工程はまったく同様にして熱電モジュールを形成した結果を曲線bに示す。放熱面温度が0℃～80℃の領域で、熱間すえこみ鍛造によって処理して形成した熱電モジュールの最大温度差はホットプレスで形成したモジュールの最大温度差を上回っている。最大温度差を与える電流値は両モジュール共に1.3から1.4Aであった。

図13および図14の比較から、材料により多少の変化はあるが、何れも、本発明は有効であることがわかる。

さて、本発明者らは、さらに、実験を行った結果、つぎの各パラメータの性能

に及ぼす影響が明らかになった。概略説明すれば、つぎのようになる。

### (1) 密度比

焼結インゴットの密度比が低いと熱伝導度が低下するが、熱電性能は電気抵抗が増大するため低下する。また、材料の強度も低下する。

結局、熱電性能を向上させることができ、材料の強度も損なわない密度比の範囲というものがある、存在し、焼結インゴットを熱間鍛造によってその密度が最終的に97%以上になればよいということが明らかになった。もしくは、密度比が97%以上の焼結インゴットを、熱間鍛造することにより、最終的に、当該密度比以上にすればよいことが明らかになった。

ここで、密度比とは、塑性加工後の圧粉体の密度と、この圧粉体と同一組成の物質（粉砕する前の単結晶）の真密度（理想密度）との比のことである。

### (2) 塑性加工温度

熱間鍛造加工、温間鍛造加工では、塑性加工の進行に伴い結晶歪みの他に結晶の回復が同時に進行する。熱電半導体の熱間塑性加工では、この結晶歪みと回復、さらには焼結材料の粉末粒界、結晶粒界の流れが生じていると考えられるが、この詳細は未だ不明である。

ただし、ホットホージ比が大きい程、偏光顕微鏡でみた組織が均一であり、塑性加工による結晶歪みと回復が配向改善に大きく寄与していることが明らかである。ここで、温度が高くなると結晶歪みと回復は促進されるが、再結晶温度以上では結晶粒が配向とは関係なく粒成長してしまい、配向度が低くなってしまい、材料強度も低下してしまう。温度が高くなると、インゴットの変形速度も速くなる。つまり、温度が高いと、組織が流動的になってしまい、配向が揃う前に塑性変形してしまい、それ以上配向がすすまないということになる。

逆に、温度が低すぎると、塑性変形自体が遅くなり、実用的な加工に適さないという問題がある。

結局、焼結インゴットを塑性加工するのに最適な温度範囲というものがある、存在し、結晶子が増大し配向がなくなってしまう粒成長温度以下であることが必要であることが明らかになった。

具体的には、550°C以下であって、塑性変形を実用的な速度で行うことが

できる350°C以上の範囲であればよいことが明らかになった。

なお、ホットプレスの温度範囲と塑性加工の温度範囲とは同じであるのが望ましいと考えられる。

### (3) 塑性加工荷重

焼結インゴットに加わる荷重が大きいほど、変形速度は速くなる。しかし、荷重が大きいほど、摩擦抵抗が増え、インゴットが座屈してしまう。また、荷重を弱めて変形速度を遅くした場合には、粒界での流れのみ生じるためか、顕著な配向改善が認められなかった。変形速度は、焼結インゴットに最初に与える初期荷重圧力によって定まる。また、この初期荷重圧力は、焼結インゴットの降伏応力以上の力である必要がある。

結局、適正な初期荷重圧力の範囲というものが存在し、その範囲は、70 kg/cm<sup>2</sup>以上350 kg/cm<sup>2</sup>以下の範囲であることが明らかになった。

### (4) 鍛造のプロセス

本発明は、基本的には、すえこみ鍛造工程を前提としているが、このすえこみ鍛造の工程に適宜、型鍛造的なプロセスを加えることで、上記(1)の密度比を向上させることができることが明らかになった。

すなわち、焼結インゴットを、すえこみ鍛造により、自由方向に展延した後に、当該自由方向を治具などで規制した状態で更に加圧することで、一度低下した密度比を回復させたり、密度比を向上させることができることが明らかになった。

また、焼結インゴットを、熱間すえこみ鍛造した後に、熱間型鍛造工程を行うことでも、同様に、一度低下した密度比を回復させたり、密度比を向上させることができることが明らかになった。

### (5) 鍛造の回数

また、鍛造工程の回数を増やし圧縮比を順次増大させていくことで、配向が改善され、熱電性能を向上させることができることが、明らかになった。

以上の(1)～(5)について、以下具体的な実施例を挙げて説明する。

#### ・第4の実施例

まず、上記(1)の密度比が97%以上になることによる性能向上の具体例について説明する。

本実施例では、前述した第2の実施例と同じ組成の $\text{Bi}_{1.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.30}$ のn型熱電半導体を、平均粒径 $20\mu\text{m}$ で粉碎し、これを焼結温度 $500^\circ\text{C}$ 、加圧力 $750\text{kg}/\text{cm}^2$ でホットプレスして粉末焼結させた。平均粒径( $20\mu\text{m}$ )は第2の実施例よりも小さいものを使用した。

その後は、第2の実施例と同様に、図9に示す一軸方向のみ自由展延させるすえこみ装置によって、 $400^\circ\text{C}$ にて図15に示す荷重圧力を加える熱間鍛造を行った。すなわち、荷重圧力としては、初期荷重を $100\text{kg}/\text{cm}^2$ とし、最終的に $450\text{kg}/\text{cm}^2$ まで増加させた。

その後、この鍛造後の鍛造インゴットを、 $400^\circ\text{C}$ で、48時間だけアルゴン還元ガラス封入管中でアニーリングを行った。

次表7は、第2の実施例と本第4の実施例との比較結果である。表7中、ホットプレス1とあるのは第2の実施例でホットプレスのみを行い、ホットホージ（熱間鍛造）の工程は省略した場合であり、ホットホージ1とあるのは、第2の実施例でホットホージの工程を行った場合を示している。また、ホットプレス2とあるのは第4の実施例でホットプレスのみを行い、ホットホージ（熱間鍛造）の工程は省略した場合であり、ホットホージ2とあるのは、第4の実施例でホットホージの工程を行った場合を示している。

表7

	ホットプレス1	ホットホージ1	ホットプレス2	ホットホージ2
比抵抗 ( $\text{m}\Omega/\text{cm}$ )	0.950	0.950	1.283	1.056
ゼーベック定数 ( $\mu\text{V}/\text{deg}$ )	-200	-200	-192	-192
熱伝導率	13.8	15.0	13.8	14.4
抵抗の異方性比	1.7	2.25	1.01	2.42
密度比	99.8%	99.3%	96.8%	96.8%
性能指数 ( $\times 10^{-3}/\text{deg}$ )	2.40	2.81	2.08	2.45

なお、ここで、抵抗の異方性比とあるのは、抵抗の方向性を示す値であり、この値が大きいほど、結晶の配向の改善効果が顕著であるということを示す。

また、性能指数Zの評価基準としては、2.45をしきい値とした。性能指数Zが、2.45以上である場合には、熱電性能が向上していると判断した。

同表から明らかなように、本第4の実施例では、比較的細かな粉末（平均粒径  $20\mu\text{m}$ ）を使用したため、熱間鍛造が行われる焼結インゴットの密度比は低く（96.8%）、結晶の配向度を示す抵抗の異方性比も低い（1.01）ことがわかる。

また、この焼結インゴットを一軸方向に鍛造すると、第2の実施例に比べて、鍛造温度が低い割（第2の実施例の  $450^{\circ}\text{C}$  に対して  $400^{\circ}\text{C}$ ）に、加工速度が速いということがわかる（図10、図15参照）。

また、第4の実施例でホットホージされた後の鍛造インゴットの密度比は、鍛造前の焼結インゴットと同じ密度（96.8%）であるが、性能指数は向上（2.45）していることがわかる。これは、鍛造により結晶配向が改善したことによると考えられる。抵抗の異方性比が増大（2.42）しているのはこのためである。

ただし、第2の実施例でホットホージされた後の鍛造インゴットに比べると、密度比が低いために、性能指数が低い（第2の実施例の 2.81 に対して 2.45）ことがわかる。

このように第4の実施例において、抵抗の異方性比は向上しているにもかかわらず、性能指数は第2の実施例に比べると低下しているのは、つぎのように説明される。

すなわち、性能指数  $Z$  は、抵抗の異方性比と、密度比の両ファクタにより定まることが、密度比の寄与率の方が、抵抗の異方性比の寄与率よりも大きい。

したがって、密度比が97%よりも小さい本第4の実施例のものでは、抵抗の異方性比が向上した割には、性能指数  $Z$  としては、評価基準となる 2.45 をはるかに越えた値にまで上昇していかないことになる。

以上のことから、熱間鍛造される前の焼結インゴットの密度比を97%以上の値にしておくことが、熱電性能を向上させるために望ましいという結論が得られた。そして、ホットホージされることによって最終的に得られる鍛造インゴットの密度比としては97%以上であることが望ましいという結論が得られた。そして、密度比97%以上の焼結インゴットをホットホージすることによって最終的に、この鍛造前の焼結インゴットの密度比以上にすることが望ましいという結論



が得られた。

・第5の実施例

つぎに、上記(5)の鍛造工程の回数を増やすことによる性能向上の具体例について説明する。

本実施例では、前述した第2の実施例と同じ組成の $\text{Bi}_{1.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.30}$ のn型熱電半導体材料を、第2の実施例と同一の製法で焼結させた。このとき得られた焼結インゴット14は、図16に示すように、高さ(厚さ)が60mm、幅が40mm、展延される方向の長さが40mmのものであった。

こうした焼結インゴット14を、1回、2回、3回と熱間鍛造することにより、圧縮比の大きい鍛造加工材料を順次生成していく。すなわち、第1回目の鍛造により、圧縮比は1/2になり、第2回目の鍛造により、圧縮比は1/8になり、第3回目の鍛造により、圧縮比は1/16になる。

その後、この最終鍛造後の鍛造インゴットを、アルゴン置換雰囲気中400°Cで、24時間の熱処理を施した。

鍛造インゴット中で密度比が9.7%以上になる部分の熱電性能と抵抗異方性の平均値を下記表8に示す。

表8

鍛 造 回 数	1	2	3
圧 縮 比	1/5	1/8	1/16
比抵抗 (mΩ/cm)	1.006	0.88	0.86
ゼーベック定数 (μV/deg)	-198	-191	-190
熱伝導率 (mW/cmdeg)	15.2	15.9	16.0
性能指数 ( $\times 10^{-3}$ /deg)	2.56	2.61	2.62
抵抗の異方性比	2.19	2.52	2.55

同表8に示す鍛造回数が1回(圧縮比1/5)のデータは、第2の実施例で得られた鍛造インゴット中の密度比9.7%以上の部分の平均値を使用している。

同表に示すように、圧縮比が増加すると塑性変形量が大きくなり、より配向が改善され熱電性能が向上(性能指数2.19から2.52へ、2.52から2.55へ)しているのがわかる。

また、圧縮比の増大により若干のキャリア濃度の変化が起きている。これはゼーベック定数が圧縮比に応じて変化しているのをみれば理解することができる。

抵抗の異方性比が、複数回鍛造を行った鍛造インゴットについて大きい（1回目の鍛造インゴットの2.19に対して2.52、2.55）のにもかかわらずに性能指数がそれ程増加していない（1回目の鍛造インゴットの2.56に対して2.61、2.62）のは、出発材料である焼結インゴットの組成が熱電性能を最大に引き出せる最適キャリア濃度で形成されているのに対して、複数回鍛造がなされた鍛造インゴットはこの最適なキャリア濃度からずれた組成になったためであると考えられる。

ただし、これは、出発材料の焼結インゴットのキャリアを圧縮比に適した濃度に変更することによって解決することができる。

#### ・第6の実施例

つぎに第5の実施例と同様に鍛造の回数による性能改善の具体例を、p型材料について行った場合について説明する。

本実施例では、前述した第3の実施例と同じ組成の $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ のp型熱電半導体材料を、第3の実施例と同一の製法で焼結させた。このとき得られた焼結インゴット14は、図16に示すように、高さ（厚さ）が60mm、幅が40mm、展延される方向の長さが40mmのものであった。

こうした焼結インゴット14を、1回、2回、3回と熱間鍛造することにより、圧縮比の大きい鍛造加工材料を順次生成していく。すなわち、第1回目の鍛造により、圧縮比は1/2になり、第2回目の鍛造により、圧縮比は1/8になり、第3回目の鍛造により、圧縮比は1/16になる。

その後、この最終鍛造後の鍛造インゴットを、アルゴン置換雰囲気中400°Cで、24時間の熱処理を施した。

鍛造インゴット中で密度比が97%以上になる部分の熱電性能と抵抗異方性の平均値を下記表9に示す。

表9

鍛造回数	1	2	3
圧縮比	1/5	1/8	1/16
比抵抗 (mΩ/cm)	1.1	0.95	0.84
ゼーベック定数 (μV/deg)	217	207	200
熱伝導率 (mW/cmdeg)	13.3	14	14.2
性能指数 ( $\times 10^{-3}/\text{deg}$ )	3.2	3.22	3.35
抵抗の異方性比	1.38	1.57	1.70

同表9に示す鍛造回数が1回（圧縮比1/5）のデータは、第3の実施例で得られた鍛造インゴット中の密度比97%以上の部分の平均値を使用している。

同表に示すように、圧縮比が増加すると塑性変形が大きくなり、より配向が改善され熱電性能が向上（性能指数3.2から3.22へ、3.22から3.35へ）しているのがわかる。

#### ・第7の実施例

つぎに、ホットプレスの焼結温度が性能に与える影響について検討を加える。

本実施例では、前述した第2の実施例と同じ組成の $\text{Bi}_{1.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.10}$ のn型熱電半導体を、平均粒径40 μmで粉砕し、これを加圧力750 kg/cm<sup>2</sup>でホットプレスして粉末焼結させた。ホットプレスは400°C、450°C、500°C、550°Cの4条件の焼結温度で行った。

その後は、第2の実施例と同様に、図9に示す一軸方向のみ自由展延させるすえこみ装置によって、450°Cにて荷重圧力100 kg/cm<sup>2</sup> ~ 450 kg/cm<sup>2</sup>で加圧した。

その後、この鍛造後の鍛造インゴットを、400°Cで、24時間だけアルゴン還元ガラス封入管中でアニーリングを行った。

この結果得られた鍛造インゴットの中心部分（表中「ホージ品」）とホットプレス後の焼結インゴット（表中「プレス品」）の各物性値を、各焼結温度400°C、450°C、500°C、550°Cごとに、次表13、14、15、16に示す。

表 1 3

ホットプレス温度 400℃

	プレス品	ホージ品
比抵抗 ( $\text{m}\Omega/\text{cm}$ )	1. 93	1. 62
ゼーベック定数 ( $\mu\text{V}/\text{deg}$ )	-236	-235
熱伝導率 ( $\text{mW}/\text{cmdeg}$ )	13. 8	14. 1
性能指数 ( $\times 10^{-3}/\text{deg}$ )	2. 09	2. 58
抵抗の異方性比	1. 87	2. 38
密度比 (%)	98. 4	99. 6

表 1 4

ホットプレス温度 450℃

	プレス品	ホージ品
比抵抗 ( $\text{m}\Omega/\text{cm}$ )	1. 85	1. 52
ゼーベック定数 ( $\mu\text{V}/\text{deg}$ )	-237	-235
熱伝導率 ( $\text{mW}/\text{cmdeg}$ )	14	14. 1
性能指数 ( $\times 10^{-3}/\text{deg}$ )	2. 17	2. 58
抵抗の異方性比	1. 87	2. 38
密度比 (%)	98. 5	99. 9

表 1 5

ホットプレス温度 500℃

	プレス品	ホージ品
比抵抗 ( $\text{m}\Omega/\text{cm}$ )	1. 79	1. 48
ゼーベック定数 ( $\mu\text{V}/\text{deg}$ )	-238	-235
熱伝導率 ( $\text{mW}/\text{cmdeg}$ )	14	14. 2
性能指数 ( $\times 10^{-3}/\text{deg}$ )	2. 26	2. 65
抵抗の異方性比	1. 83	2. 49
密度比 (%)	99. 5	99. 2

表 16

ホットプレス温度 550℃

	プレス品	ホージ品
比抵抗 ( $\text{m}\Omega\text{cm}$ )	1. 86	1. 57
ゼーベック定数 ( $\mu\text{V}/\text{deg}$ )	-239	-232
熱伝導率 ( $\text{mW}/\text{cmdeg}$ )	13. 9	14. 1
性能指数 ( $\times 10^{-3}/\text{deg}$ )	2. 19	2. 43
抵抗の異方性比	1. 34	2. 25
密度比 (%)	99. 6	99. 1

これら表から明らかなように、熱間すえこみ鍛造が行われた鍛造インゴットは、鍛造工程の出発材料である焼結インゴットの生成条件（焼結温度条件）にかかわらず、99%以上の密度比になっており、材料強度、熱電性能が向上しているのがわかる。

さらに、ホットプレス後に密度比98%程度になっている出発材料の焼結インゴット（焼結温度400℃、450℃の場合）は、熱間すえこみ鍛造が行われることにより密度比が高くなっているのがわかる（焼結温度400℃の場合は、98.4%から99.6%に向上、焼結温度450℃の場合は、98.5%から99.9%に向上）。

結晶の配向（抵抗の異方性比）に関しても、鍛造工程の出発材料である焼結インゴットの作成条件（焼結温度条件）にかかわらず、熱間すえこみ鍛造が行われることにより、改善、向上しているのがわかる。

ホットプレス温度が高い場合には、ホットプレス時に再結晶により組織が変化し、抵抗の異方性比が低下してしまう（焼結温度550℃の場合の焼結インゴットの抵抗の異方性比は1.34）。このため、このような抵抗の異方性比が低下した焼結インゴットを用いて熱間鍛造を行った場合には配向は改善されるものの（1.34から2.25に向上）、鍛造開始時の配向自体が低い（焼結インゴットの抵抗の異方性比が低い）ために性能指数としては低くなってしまう（2.43で評価基準2.45以下）。たとえば、焼結温度550℃の鍛造インゴットの性能指数は2.43（焼結インゴットの抵抗の異方性比は1.34）であり、

焼結温度  $500^{\circ}\text{C}$  の鍛造インゴットの性能指数 2.65 (焼結インゴットの抵抗の異方性比は 1.83) に較べて低くなっている。

・第 8 の実施例

つぎに、上記 (4) で述べたように、すえこみ鍛造のプロセスに型鍛造的なプロセスを加えることで、密度比を向上させ、熱電性能を向上させることができる具体例について説明する。

本実施例では、前述した第 1 の実施例と同じ組成の  $\text{Bi}_{2.7}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  の n 型熱電半導体材料を、第 1 の実施例、第 2 の実施例と同一の製法 (焼結温度  $500^{\circ}\text{C}$ 、加圧力  $750\text{ kg/cm}^2$ ) で焼結させた。こうして得られた粉末焼結体から、第 2 の実施例と同様に、高さ (厚さ) が  $30\text{ mm}$ 、幅が  $40\text{ mm}$ 、展延される方向の長さが  $18\text{ mm}$  の焼結インゴットを 2 個切り出して、それぞれについて鍛造工程を異ならせて、第 2 の実施例と同じく、図 9 に示す一軸方向のみ自由展延させるすえこみ装置を用い、 $450^{\circ}\text{C}$  にて熱間鍛造した。

図 18 は、2 つの焼結インゴットのうち一方の焼結インゴットを、展延の途中で、すえこみ装置に追加した治具 (壁) によって展延方向を規制し、さらに熱間での加圧を継続させた場合のインゴット高さ変化 (実線)、荷重圧力変化 (破線) を示している。つまり、すえこみ鍛造の後半でインゴットの展延端が治具の壁に拘束された時点 (鍛造開始後 315 分程度経過時点) から、さらに荷重圧力を  $450\text{ kg/cm}^2$  まで上昇させ約 5 時間加圧を継続させるようにし、鍛造工程の後半を、型鍛造にて行うようにしたものである。

同図に示すように、鍛造工程の後半では、展延が行われないうちに、インゴットの高さに変化はみられないのがわかる。

一方、図 19 は、2 つの焼結インゴットのうち他方の焼結インゴットについて同様に展延を行い、展延端が上記治具に当接される前に、展延を中止 (鍛造を中止) させた場合のインゴット高さ変化、荷重圧力変化を示している。

なお、図 18、図 19 とともに、初期荷重圧力は  $250\text{ kg/cm}^2$  とした。

図 18 に示す鍛造工程で得られた鍛造インゴットを観察すると、長時間、鍛造型を用いて加圧されたために、端部が方形に成形され、表面も滑らかであった。これに対して図 19 に示す途中で鍛造を中止した工程により得られた鍛造インゴ

ットは、端部が円弧状になっており、表面に細かなひびが多数みられた。

これら異なる鍛造工程で得られた2つの鍛造インゴット14からそれぞれ図20に示す測定ピースを切り出して、各測定ピースについて、抵抗率、密度比、抵抗率の異方性比、ゼーベック定数、パワーファクタといった物性値を計測した。その結果を下記表17、18に示す。なお、パワーファクタとは、ゼーベック定数を2乗したものを抵抗率で割った値であり、この値が大きいほど熱電性能はよいといえる。評価基準としてはパワーファクタ3.2以上のものが、「熱電性能が良い」とした。

測定ピース（鍛造インゴット14）の高さ方向、幅方向についての物性値のばらつきは殆どみられなかったが、展延方向Dについて各物性値の分布にばらつきがみられた。幅方向で平均をとり、展延方向Dの各位置ごとに物性値を示したものが、表17、表18である。

表17は、図20に示す鍛造インゴット14の中心部Cから展延方向Dの各距離ごとに、図18に示す鍛造工程で得られた鍛造インゴットの物性値を示したものである。

表18は、同じく鍛造インゴット14の中心部Cから展延方向Dの各距離ごとに、図19に示す鍛造工程で得られた鍛造インゴットの物性値を示したものである。

表17

中央部からの距離 (mm)	抵抗率 (mΩcm)	ゼーベック定数 (μV/deg)	密度比 (%)	抵抗率の異方性比	パワーファクタ ×10 <sup>-5</sup> (w/cmK <sup>2</sup> )
2	0.948	-195	98.8	2.49	3.99
6	0.961	-195	98.8	2.35	3.94
10	0.978	-194	99.4	2.24	3.83
14	0.969	-192	99.1	2.30	3.82
18	0.971	-191	99.1	2.25	3.75
22	0.989	-190	99.2	2.09	3.66
26	1.002	-190	99.1	1.98	3.60
30	1.073	-188	98.8	1.66	3.28
34	1.194	-186	99.1	1.28	2.90

表 18

中央部からの距離 (mm)	抵抗率 (mΩcm)	ゼーベック定数 (μV/deg)	密度比 (%)	抵抗率の異方性比	パワーファクタ $\times 10^{-5}$ (w/cmK <sup>2</sup> )
2	0.993	-195	97.7	2.34	3.82
6	0.992	-193	97.6	2.31	3.77
10	1.005	-193	97.4	2.23	3.70
14	1.026	-192	97.0	2.12	3.59
18	1.023	-190	97.2	2.06	3.54
22	1.122	-188	96.5	1.85	3.16

これら表に示すように、後半が型鍛造でなされた表 17 の鍛造インゴットは、インゴット各部の密度比が 98% 以上あり、これだけをみると材料強度、熱電性能が向上しているのがわかる。

しかし、抵抗の異方性比は、インゴット中心から端部にいくほど低下しており、結晶子の配向が徐々に揃わなくなっていくことがわかる。また、抵抗の異方性比と同様にゼーベック定数についても、インゴット中心から端部にいくほど絶対値が減少しており、抵抗率については、端部にいくほど増加しているのがわかる。

このようにゼーベック定数が端部にいくほど減少しているのは、端部にいくほど鍛造による格子欠陥が増えていくためであると考えられる。また、端部にいくほど抵抗率が増加しているのは、端部にいくほど結晶粒の配向性が悪化していくためであると考えられる。

また、インゴット中心から端部にいくほどパワーファクタが低下しており、このことから端部にいくほど結晶の配向性が悪化し、熱電性能が低下していくことがうかがえる。しかしながら、インゴット中心から 26 mm の距離までは、パワーファクタとしては評価基準とした 3.2 を越え 3.6 以上の値を維持しており、熱電材料として使用できる範囲が広範であることがわかる。

これに対して、型鍛造される前に、鍛造を中止させることによって得られた表 18 の鍛造インゴットでは、表 17 のものに較べて密度比が低いのがわかる。なお、インゴット中心から 22 mm を越えた距離での密度比は低すぎるので（密度比 97% 未満）、表 18 では 22 mm を越えた距離でのデータは省略している。



インゴット中心部（たとえばインゴット中心からの距離 2 mm の部位）では、抵抗の異方性比、ゼーベック定数ともに、ほぼ表 17 の値と同じであるにもかかわらず、抵抗率が大きくなっているのは（0.948 に対して 0.993）、密度比が表 17 に較べて低下しているため（98.8 に対して 97.7）であると考えられる。パワーファクタが表 17 に較べて低下しているのも（3.99 に対して 3.82）、同様に密度比の低下の影響によるものと考えられる。インゴット中心から 10 mm の距離までしか、パワーファクタの値 3.6 以上を維持することができず、表 17 に較べて熱電材料として使用できる範囲が狭いことがわかる。

こうした比較結果から、配向の他に密度比が熱電性能に大きく影響を及ぼすことが理解される。

また、表 18 に示す密度比を、展延の途中までの密度比、表 17 に示す密度比を、展延の途中から更に型鍛造した場合の密度比と考えれば、展延の途中で密度比が低下したとしても、これを更に型鍛造することにより密度比を向上、回復させることができるのがわかる。

こうした密度比の回復は、組成の異なる p 型材料についても同様に確認された。

また、上述した説明では、インゴットを一軸方向に自由展延させた後、この一軸方向の展延を拘束する場合を想定しているが、第 1 の実施例のように二軸方向に自由展延させた後に、これら両方向の展延を同時に拘束するようにしてもよい。

図 30、図 31 は、こうした両方向の展延を拘束するすえこみ装置の構成を示している。図 30 は焼結インゴット 14 が、拘束されていない自由展延状態を示す図であり、図 31 は焼結インゴット 14 が、図面の上下左右の両二軸方向で展延が拘束されている状態を示す図である。図 30、31 の（a）図はすえこみ装置の上面図、図 30、31 の（b）はすえこみ装置の側面図である。

すなわち、すえこみ装置は、これら図 30、図 31 に示すように、焼結インゴット 14 が載置されるダイス 20 と、この焼結インゴット 14 を上方から圧縮するパンチ 18 と、矢印に示すごとく駆動されることにより焼結インゴット 14 の各側面にそれぞれ接触し、自由展延を阻止する 4 つの側壁 19 とから構成されている。

鍛造工程の前半では、図30に示す自由展延状態で熱間鍛造が行われ、鍛造工程の後半では、図31に示すように4つの側壁19が駆動され、これら4つの側壁19によって焼結インゴット14の二軸方向の自由展延が阻止された状態で熱間鍛造が継続される（パンチ18を下降させた状態を維持する）。

このように鍛造工程の後半で二軸方向の自由展延を阻止した場合でも、上述した鍛造工程の後半で一軸方向の自由展延を阻止した実施例と同様に、鍛造インゴットの密度比を97%以上にもっていくことができ、熱電性能を向上させることができる。

さて、上述した実施例では、鍛造工程の後半を型鍛造で行うようにしているが、すえこみ鍛造工程を行った後に、型鍛造工程を行うような実施も可能である。

図30、図31に示すすえこみ装置を用いてこれを行う場合について以下説明する。

すなわち、最初のすえこみ鍛造工程では、図30に示すように自由展延状態で熱間すえこみ鍛造が行われる。そして、一旦パンチ18を上昇させ、焼結インゴット14を非圧縮状態にする。つぎの型鍛造工程では、図31に示すように4つの側壁19が駆動され、これら4つの側壁19によって焼結インゴット14の二軸方向の自由展延が阻止された状態で、パンチ18が再び下降される。こうして焼結インゴット14が上下方向に圧縮され、熱間型鍛造が行われる。

なお、熱間すえこみ鍛造工程、熱間型鍛造工程を複数回繰り返し行うようにしてもよい。

このようにすえこみ鍛造工程に続いて型鍛造工程を行った場合でも、上述した鍛造工程の後半で自由展延を阻止する実施例と同様に、鍛造インゴットの密度比を97%以上にもっていくことができ、熱電性能を向上させることができる。

#### ・第9の実施例

つぎに、上記（2）で述べた熱電性能を向上させることができる塑性加工温度の範囲、上記（3）で述べた熱電性能を向上させることができる塑性加工荷重の範囲について具体例に挙げて説明する。

下記表19は、温度、初期荷重圧力を変えた各条件1～7で熱間鍛造を行った場合のインゴット変形速度を示している。ホットプレス工程は、第2の実施例

と同様であり、ホットホージの工程では第2の実施例と同様に、高さ（厚さ）が30mm、幅が40mm、展延される方向の長さが18mmの焼結インゴットを切り出して、図9に示す一軸方向のみ自由展延させるすえこみ装置を用い、下記表19に示す各条件下で熱間鍛造した。

表19

条 件	温 度 (℃)	初期加重圧力 (Kg/cm <sup>2</sup> )	インゴット変形速度 (mm/sec)
1	450	250	$2.08 \times 10^{-4}$
2	450	125	$1.42 \times 10^{-4}$
3	450	350	$4.99 \times 10^{-3}$
4	400	250	$1.87 \times 10^{-4}$
5	500	125	$1.31 \times 10^{-3}$
6	500	250	$1.44 \times 10^{-2}$
7	500	350	$4.44 \times 10^{-2}$

ここで、条件1は、上記第2の実施例と同じ条件で熱間鍛造工程を行った場合のデータである。鍛造工程中の荷重圧力変化、インゴット高さ変化は図10に示したとおりである。

また、下記表20は、各条件1～7毎に鍛造の出発材料となる焼結インゴットの物性値を示したものである。

表20

条 件	抵抗率 (mΩcm)	ゼーベック定数 (μV/deg)	抵抗率の 異方性比	パワーファクタ ×10 <sup>-5</sup> (w/cmK <sup>2</sup> )
1	1.200	-200	1.70	3.33
2	1.200	-200	1.70	3.22
3	1.238	-204	1.74	3.36
4	1.250	-198	1.72	3.22
5	1.250	-198	1.72	3.22
6	1.303	-203	1.73	3.17
7	1.238	-204	1.74	3.36

図 2 1 は、条件 3 の場合の鍛造工程中の荷重圧力変化（破線）、インゴット高さ変化（実線）を示しており、図 2 2 は、条件 4 の場合の鍛造工程中の荷重圧力変化（破線）、インゴット高さ変化（実線）を示しており、図 2 3 は、条件 5 の場合の鍛造工程中の荷重圧力変化（破線）、インゴット高さ変化（実線）を示しており、図 2 4 は、条件 6 の場合の鍛造工程中の荷重圧力変化（破線）、インゴット高さ変化（実線）を示しており、図 2 5 は、条件 7 の場合の鍛造工程中の荷重圧力変化（破線）、インゴット高さ変化（実線）を示している。

上記表 1 9 から明らかなように温度が高くなるほど、インゴット変形速度が速くなり、また初期荷重圧力が同じであると、インゴットの変形速度はほぼ同じになるが、鍛造の出発材料の焼結インゴットの形状によっては座屈が生じているのが、図 2 1 ～図 2 5 からわかる。

特にインゴットの変形速度が大きい条件の場合には、大きな座屈がみられた。たとえば、インゴット変形速度が大きい条件 3、条件 7 の場合には、図 2 1、図 2 5 から明らかなように、大きな座屈が生じているのがわかる。

座屈は、インゴットの上下面の摩擦力のために上下面付近が剛体域となり、拘束されていない面付近が変形域となるため、その領域の境界で変形速度の不連続が生じ、インゴットが樽状になり、ついにはインゴットがこの境界でせん断されることによって生ずる。その後の加圧あるいは第 8 の実施例で述べた自由鍛造後の成形加圧（型鍛造）により、せん断によるヒビなどは回復するが、せん断は座屈を生じさせないためにも事前に防止する必要がある。

座屈は、鍛造の出発材料である焼結インゴットとして、加圧面積に対してインゴット高さが低いものを使用することで事前に避けることができる。ただし、ホージ比を大きくとりたい場合には、こうした形状の焼結インゴットを使用するのは不利に作用することになる。

下記表 2 1 ～表 2 7 は、上記各条件 1 ～条件 7 で鍛造した後の鍛造インゴットの物性値を示したものである。

表 2 1

中央部から の距離 (mm)	抵抗率 (mΩcm)	ゼーベック定数 (μV/deg)	密度比 (%)	抵抗率の 異方性比	パワーファクタ ×10 <sup>-5</sup> (w/cmK <sup>2</sup> )
2	0.974	-200	98.8	2.25	4.12
6	0.984	-201	99.2	2.28	4.09
10	0.990	-201	98.8	2.28	4.08
14	0.993	-200	99.2	2.28	4.05
18	1.003	-199	98.8	2.19	3.96
22	0.994	-198	98.8	2.15	3.95
26	1.008	-198	98.9	2.11	3.89
30	1.038	-197	98.7	2.00	3.73
34	1.068	-195	98.4	1.81	3.57
38	1.086	-194	98.7	1.66	3.47

表 2 2

中央部から の距離 (mm)	抵抗率 (mΩcm)	ゼーベック定数 (μV/deg)	密度比 (%)	抵抗率の 異方性比	パワーファクタ ×10 <sup>-5</sup> (w/cmK <sup>2</sup> )
2	1.046	-193	98.8	2.38	3.63
6	1.044	-199	99.2	2.46	3.78
10	1.058	-198	98.8	2.41	3.71
14	1.073	-198	99.2	2.34	3.64
18	1.068	-197	98.8	2.32	3.62
22	1.079	-194	98.8	2.21	3.49
26	1.120	-192	98.9	2.10	3.29

表 2 3

中央部から の距離 (mm)	抵抗率 ( $m\Omega cm$ )	ゼーベック定数 ( $\mu V/deg$ )	密度比 (%)	抵抗率の 異方性比	パワーファクタ $\times 10^{-5} (w/cmK^2)$
2	1.223	-202.6	99.6	2.04	3.39
6	1.085	-202.6	99.3	2.31	3.79
10	1.235	-201.2	99.5	1.73	3.28
14	1.189	-200.8	99.3	1.89	3.39
18	1.224	-201.7	99.4	1.93	3.32
22	1.326	-200.0	98.9	1.67	3.02
26	1.291	-198.6	99.2	1.48	3.09
30	1.468	-198.3	98.3	1.32	2.69

表 2 4

中央部から の距離 (mm)	抵抗率 ( $m\Omega cm$ )	ゼーベック定数 ( $\mu V/deg$ )	密度比 (%)	抵抗率の 異方性比	パワーファクタ $\times 10^{-5} (w/cmK^2)$
2	1.124	-197.2	99.5	1.98	3.46
6	1.081	-197.0	99.5	2.01	3.59
10	1.111	-195.5	99.4	2.00	3.45
14	1.095	-195.6	99.5	2.01	3.49
18	1.419	-191.5	97.4	1.39	2.59
22	1.425	-190.7	97.6	1.08	2.55
26	1.593	-190.6	94.9	1.09	2.29
30	2.027	-189.0	98.1	0.66	1.76

表 2 5

中央部から の距離 (mm)	抵抗率 (mΩcm)	ゼーベック定数 (μV/deg)	密度比 (%)	抵抗率の 異方性比	パワーファクタ x10 <sup>-5</sup> (w/cmK <sup>2</sup> )
2	1.063	-205	99.0	2.31	3.94
6	1.079	-204	98.3	2.31	3.86
10	1.085	-204	98.3	2.30	3.83
14	1.086	-202	98.2	2.28	3.77
18	1.078	-201	97.4	2.28	3.76
22	1.080	-200	96.4	2.22	3.69
26	1.092	-197	95.7	2.17	3.56
30	1.135	-196	95.0	2.08	3.39

表 2 6

中央部から の距離 (mm)	抵抗率 (mΩcm)	ゼーベック定数 (μV/deg)	密度比 (%)	抵抗率の 異方性比	パワーファクタ x10 <sup>-5</sup> (w/cmK <sup>2</sup> )
2	1.051	-204	99.5	2.45	3.95
6	1.077	-203	98.9	2.42	3.83
10	1.086	-203	99.2	2.29	3.83
14	1.115	-202	99.2	2.26	3.67
18	1.101	-203	99.5	2.20	3.75
22	1.118	-203	99.1	2.16	3.68
26	1.132	-202	98.6	2.10	3.59
30	1.173	-199	98.0	1.93	3.38

表 2 7

中央部からの距離 (mm)	抵抗率 (mΩ cm)	ゼーベック定数 (μV/deg)	密度比 (%)	抵抗率の異方性比	パワーファクタ $\times 10^{-5}$ (w/cmK <sup>2</sup> )
2	1.166	-203	99.7	2.15	3.53
6	1.189	-202	99.6	2.14	3.44
10	1.180	-202	99.2	2.00	3.46
14	1.241	-201	99.0	1.52	3.26
18	1.744	-198	99.1	0.77	2.25
22	1.945	-196	99.4	0.87	1.98
26	1.828	-198	99.0	0.72	2.15
30	1.857	-197	99.2	0.81	2.09

すなわち、各条件 1～7 で鍛造後、400°C で 24 時間熱処理を行うことで得られた各鍛造インゴット 14 から図 20 に示す測定ピースをそれぞれ切り出して、各測定ピースについて、抵抗率、密度比、抵抗率の異方性比、ゼーベック定数、パワーファクタといった物性値を計測した。その結果が上記表 21～27 に示されている。

測定ピース（鍛造インゴット 14）の高さ方向、幅方向についての物性値のばらつきは殆どみられなかったが、展延方向 D について各物性値の分布にばらつきがみられた。表 21～27 では、幅方向で平均をとり、展延方向 D の各距離ごとに物性値を示している。

表 20 の鍛造の出発材料である焼結インゴットの抵抗の異方性比と、表 21～27 に示す鍛造後の鍛造インゴットの抵抗の異方性比の値とを比較してわかるように、各条件 1～7 とともに、鍛造インゴット中心部については、抵抗の異方性比が鍛造前よりも大きくなっており、鍛造により結晶粒の配向が改善されていることがわかる。例えば、条件 2 の場合、インゴット中心から 2 mm の部位で 1.70 から 2.38 に抵抗の異方性比が大きくなっている。

また、各条件 1～7 とともに鍛造することによってパワーファクタが増加しており、結晶子の配向の改善により熱電性能が向上しているものと類推される。例えば、条件 2 の場合、インゴット中心から 2 mm の部位で 3.22 から 3.63 に



パワーファクタが大きくなっている。

この点、条件3、条件7の場合には、鍛造インゴットの中心部の一部でしか配向の改善がみられないのが、表20と表23の比較結果、表20と表27の比較結果から明らかである。たとえば、条件3のパワーファクタが、鍛造後に、鍛造前の値(3.53)よりも大きくなっているのは、鍛造インゴット中心から6mmの部分(3.79)だけである。

このことは、上述したようにホットホージ工程中に大きな座屈が生じ(図21、図25参照)、インゴットが破断、分離し、この分離の際に、分離部分が回転し、その部分の結晶の配向が変わったためであると考えられる。

ただし、このような座屈が生じやすい鍛造条件であっても、上述したように座屈の生じにくい形状の焼結インゴットを使用することで、座屈を回避でき配向を改善することは可能である。座屈の影響を受けにくいインゴットの中心の配向は、元々よいからである。

鍛造温度に関しては、温度が高いほど塑性変形がすすみやすいが、結晶粒が成長し配向がなくなる粒成長の温度以下である必要がある。具体的には、この第9の実施例および第1～第8の実施例の結果から550°C以下であることが望ましい。

逆に、鍛造温度が低い場合には、塑性変形が遅くなり、実用的ではなくなるが、ホットプレスの焼結が可能な温度であればホージは可能である。具体的には、この第9の実施例および第1～第8の実施例の結果から350°C以上であることが望ましい。

鍛造時の荷重圧力に関しては、初期荷重圧力として、焼結インゴットの降伏応力以上の力である必要がある。しかも、インゴット変形速度を、座屈が生じるインゴット変形速度以下にすることができる荷重圧力でなくてはならない。具体的には、この第9の実施例および第1～第8の実施例の結果から70kg/cm<sup>2</sup>以上350kg/cm<sup>2</sup>以下の範囲であることが望ましい。

また、図21～図25に示すように、本実施例では、鍛造中のインゴットの形状(高さ)変化に応じて荷重圧力を変化させることで、座屈を最小限に抑えるようにしている。本第9の実施例および第1～第8の実施例の結果から、座屈等を

避けるためには、鍛造中  $500 \text{ kg/cm}^2$  越えた初期荷重圧力で焼結インゴットを加圧してはならないことがわかった。

つぎに、p型材料について同様に鍛造条件を変えて行った実施例について説明する。

すなわち、第3の実施例と同じ組成の  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  のp型熱電半導体材料を、第3の実施例と同一の製法で焼結させた。そして、第3の実施例と同様に、高さ（厚さ）が  $30 \text{ mm}$ 、幅が  $40 \text{ mm}$ 、展延される方向の長さが  $18 \text{ mm}$  の焼結インゴットを切り出して、図9に示す一軸方向のみ自由展延させるすえこみ装置を用い、下記表28に示す各条件8～12下で熱間鍛造した。

下記表28は、温度、初期荷重圧力を変えた各条件8～12で熱間鍛造を行った場合のインゴット変形速度を示している。

表28

条 件	温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	初期加重圧力 ( $\text{Kg/cm}^2$ )	インゴット変形速度 ( $\text{mm/sec}$ )
8	500	150	$1.14 \times 10^{-3}$
9	500	70	$3.04 \times 10^{-4}$
10	500	150	$5.03 \times 10^{-3}$
11	450	100	$2.26 \times 10^{-4}$
12	520	100	$6.47 \times 10^{-3}$

ここで、条件8は、上記第3の実施例と同じ条件で熱間鍛造工程を行った場合のデータである。

また、下記表29は、各条件8～12毎に鍛造の出発材料となる焼結インゴットの物性値を示したものである。

表 2 9

条 件	抵抗率 ( $m\Omega cm$ )	ゼーベック定数 ( $\mu V/deg$ )	抵抗率の 異方性比	パワーファクタ $\times 10^{-5}$ ( $w/cmK^2$ )
8	0.939	196	1.20	4.09
9	0.939	196	1.20	4.09
10	0.816	185	1.20	4.17
11	0.816	185	1.20	4.17
12	0.827	185	1.21	4.17

図 2 6 は、条件 9 の場合の鍛造工程中の荷重圧力変化（破線）、インゴット高さ変化（実線）を示しており、図 2 7 は、条件 1 0 の場合の鍛造工程中の荷重圧力変化（破線）、インゴット高さ変化（実線）を示しており、図 2 8 は、条件 1 1 の場合の鍛造工程中の荷重圧力変化（破線）、インゴット高さ変化（実線）を示しており、図 2 9 は、条件 1 2 の場合の鍛造工程中の荷重圧力変化（破線）、インゴット高さ変化（実線）を示している。

特にインゴットの変形速度が大きい条件の場合には、大きな座屈がみられた。たとえば、インゴット変形速度が大きい条件 1 0 の場合には、図 2 7 から明らかのように、大きな座屈が生じているのがわかる。

下記表 3 0 ～表 3 4 は、上記各条件 8 ～条件 1 2 で鍛造した後の鍛造インゴットの物性値を示したものである。

表 3 0

中央部から の距離 (mm)	抵抗率 ( $m\Omega cm$ )	ゼーベック定数 ( $\mu V/deg$ )	密度比 (%)	抵抗率の 異方性比	パワーファクタ $\times 10^{-5}$ ( $w/cmK^2$ )
2	0.901	200	98.6	1.42	4.44
6	0.915	200	98.5	1.40	4.37
10	0.921	198	97.8	1.39	4.25
14	0.966	200	96.7	1.38	4.12
18	0.934	199	97.6	1.39	4.25
22	1.221	206	92.1	1.26	3.47
26	1.457	209	86.6	1.22	3.01

表 3 1

中央部からの距離 (mm)	抵抗率 (mΩ cm)	ゼーベック定数 (μV/deg)	密度比 (%)	抵抗率の異方性比	パワーファクタ $\times 10^{-5}$ (w/cmK <sup>2</sup> )
2	0.804	191	99.9	1.52	4.51
6	0.823	191	100.2	1.43	4.46
10	0.863	191	98.7	1.28	4.21
14	0.871	192	100.7	1.35	4.25
18	0.911	195	98.0	1.33	4.16
22	0.963	195	96.1	1.26	3.95
26	1.072	196	95.2	1.16	3.60

表 3 2

中央部からの距離 (mm)	抵抗率 (mΩ cm)	ゼーベック定数 (μV/deg)	密度比 (%)	抵抗率の異方性比	パワーファクタ $\times 10^{-5}$ (w/cmK <sup>2</sup> )
2	0.846	197	99.9	1.57	4.60
6	0.850	197	98.4	1.57	4.56
10	0.879	196	98.6	1.49	4.39
14	0.927	197	99.1	1.38	4.18
18	0.914	197	98.7	1.41	4.23
22	0.950	196	97.8	1.52	4.03
26	1.191	197	93.0	1.14	3.25

表 3 3

中央部からの距離 (mm)	抵抗率 (mΩ cm)	ゼーベック定数 (μV/deg)	密度比 (%)	抵抗率の異方性比	パワーファクタ $\times 10^{-5}$ (w/cmK <sup>2</sup> )
2	0.846	197	99.9	1.57	4.60
6	0.850	197	98.4	1.57	4.56
10	0.879	196	98.6	1.49	4.39
14	0.927	197	99.1	1.38	4.18
18	0.914	197	98.7	1.41	4.23
22	1.950	196	97.8	1.52	4.03
26	1.191	197	93.0	1.14	3.25

表 3 4

中央部からの距離 (mm)	抵抗率 (mΩ cm)	ゼーベック定数 (μV/deg)	密度比 (%)	抵抗率の異方性比	パワーファクタ $\times 10^{-5}$ (W/cmK <sup>2</sup> )
2	0.691	179	99.2	1.80	4.64
6	0.687	179	99.3	1.77	4.67
10	0.697	179	99.0	1.76	4.62
14	0.721	180	99.7	1.69	4.47
18	0.738	180	99.3	1.64	4.39
22	0.764	181	99.2	1.56	4.31
26	0.778	181	99.6	1.52	4.21

すなわち、各条件 8～12 で鍛造後、得られた各鍛造インゴット 14 から図 20 に示す測定ピースをそれぞれ切り出して、各測定ピースについて、抵抗率、密度比、抵抗率の異方性比、ゼーベック定数、パワーファクタといった物性値を計測した。その結果が上記表 30～34 に示されている。

測定ピース（鍛造インゴット 14）の高さ方向、幅方向についての物性値のばらつきは殆どみられなかったが、展延方向 D について各物性値の分布にばらつきがみられた。表 30～34 では、幅方向で平均をとり、展延方向 D の各距離ごとに物性値を示している。

表 29 の鍛造の出発材料である焼結インゴットの抵抗の異方性比と、表 30～34 に示す鍛造後の鍛造インゴットの抵抗の異方性比の値とを比較してわかるように、各条件 8～12 とともに、鍛造インゴット中心部については、抵抗の異方性比が鍛造前よりも大きくなっており、鍛造により結晶子の配向が改善されていることがわかる。

また、n 型材料に比較して、p 型材料の場合には、配向の改善がみられる範囲が鍛造インゴットの端部へと広がっており、n 型材料ほど座屈の影響は少なく、配向がより改善されているのがわかる。

なお、上述した第 4～第 9 の実施例では、主に、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系熱電半導体材料を例にとり説明したが、BiSb 系熱電半導体材料について実施した場合にも同様の結果が得られる。

#### ・第10の実施例

つぎに、第2の実施例で得られたホージ（鍛造）品の結晶粒のC面の配向度合いについて検討を加える。

ここで、第2の実施例で得られた鍛造前のインゴットを焼結インゴット20とし、鍛造後のインゴットを鍛造インゴット30とする。

これら焼結インゴット20、鍛造インゴット30の組織を構成する亜結晶粒のC面の配向度合いを、X線解析により計測した。

すなわち、図32に示すように、焼結インゴット20については、プレス面に対して角度 $0^{\circ}$ から $90^{\circ}$ に最大面を持つ板状試料40を切り出すとともに、鍛造インゴット30については、インゴット30の中心部分で展延方向に対して角度 $0^{\circ}$ から $90^{\circ}$ に最大面を持つ板状試料40を切り出した。この最大面の大きさはすべての試料について同じ大きさである。

この板状試料40の最大面に対してX線デフラクトメータでX線回折を行った。

このとき、角度 $\theta$ で切り出した板状試料40の結晶C面（C軸垂直面）の反射強度が、 $\theta$ だけ傾いている亜結晶粒の体積に比例する。

つまり、各板状試料40の（006）面（C面）にあたるX線回折ピークの積分強度を算出し、そして、この強度値を、各板状試料40の最大面と展延方向とのなす角度 $\theta$ についてプロットし、角度 $\theta$ と反射強度を、3次以上の最大2乗法で内挿した。この近似関数の $0^{\circ}$ から $90^{\circ}$ までの積分値を100%に規格化することで、配向分布関数が生成される。この配向分布関数は図33に示される。

図33において、白丸は、粉末焼結インゴット20を示しており、黒丸は、塑性変形により得られた鍛造インゴット30を示している。

同図33に示す曲線から、特定の平面に対して角度 $\theta$ で配向している亜結晶粒の体積分率を求めることができる。

この図33に示す配向分布関数から求められた、2つのインゴット20、30の結晶粒の配向度合いを、下記表36に示す。

表 36

	±30度以内 (%)	±15度以内 (%)
N型粉末焼結体	66	40
P型粉末焼結体	55	31
N型一方向展延材	78	51
P型一方向展延材 (推測値)	77	45

同表36でたとえば、「±30度以内に78%」とあるのは、図33との関係でいえば、図33の黒丸で示される曲線を、 $\theta = 0^\circ$  から  $\theta = 30^\circ$  まで積分したときの面積の全面積に対する割合を示している。また、n型半導体材料の組織を構成する亜結晶粒のC面の配向度合いとの関係でいえば、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で78%もの亜結晶粒のC面が、特定の平面（圧縮面）あるいは特定の軸（展延方向）に対して±30°の範囲内に配向されていることを意味している。

このように、同表から明らかなように、n型の焼結インゴット20では、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で70%以下（66%）のものしか亜結晶粒のC面が、特定の平面（プレス面）に対して±30度の範囲内に配向されていないのに対して、n型の鍛造インゴット30では、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で80%近く（78%）もの亜結晶粒のC面が、特定の平面（圧縮面）あるいは特定の軸（展延方向）に対して±30度の範囲内に配向されているのがわかる。なお、n型の鍛造インゴット30としては、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で80%以上の亜結晶粒のC面が、特定の平面（圧縮面）あるいは特定の軸（展延方向）に対して±30度の範囲内に配向されていることが望ましい。

また、n型の焼結インゴット20では、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で40%以下（40%）のものしか亜結晶粒のC面が、特定の平面（プレス面）に対して±15度の範囲内に配向されていないのに対して、n型の鍛造インゴット30では、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で50%以上（51%）もの亜結晶粒のC面が、特定の平面（圧縮面）あるいは特定の軸（展延方向）に対して±15度の範囲内に配向されているのがわかる。

以上のことから、塑性加工されたことによって配向改善されているのがわかる。

#### ・第11の実施例

つぎに、第3の実施例により得られたp型の熱電半導体材料について、具体的な実施例を挙げて結晶粒のC面の配向度合いについて検討を加える。

上記第10の実施例のn型半導体材料と同様にして計測されたp型半導体の2つのインゴット20、30の亜結晶粒の配向度合いは、前述した表36に示されている。

同表から明らかなように、p型の焼結インゴット20では、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で60%以下(55%)のものしか亜結晶粒のC面が、特定の平面(プレス面)に対して $\pm 30$ 度の範囲内に配向されていないのに対して、p型の鍛造インゴット30では、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で80%近く(77%)もの亜結晶粒のC面が、特定の平面(圧縮面)あるいは特定の軸(展延方向)に対して $\pm 30$ 度の範囲内に配向されているのがわかる。なお、p型の鍛造インゴット30としては、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で80%以上の亜結晶粒のC面が、特定の平面(圧縮面)あるいは特定の軸(展延方向)に対して $\pm 30$ 度の範囲内に配向されていることが望ましい。

また、p型の焼結インゴット20では、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で40%以下(31%)のものしか亜結晶粒のC面が、特定の平面(プレス面)に対して $\pm 15$ 度の範囲内に配向されていないのに対して、p型の鍛造インゴット30では、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で50%近く(45%)もの亜結晶粒のC面が、特定の平面(圧縮面)あるいは特定の軸(展延方向)に対して $\pm 15$ 度の範囲内に配向されているのがわかる。なお、p型の鍛造インゴット30としては、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で50%以上の亜結晶粒のC面が、特定の平面(圧縮面)あるいは特定の軸(展延方向)に対して $\pm 15$ 度の範囲内に配向されていることが望ましい。

以上のことから、塑性加工されたことによって配向改善されているのがわかる。

#### ・第12の実施例

つぎに、上述した第2の実施例、第3の実施例で得られた半導体材料の組織を構成する亜結晶粒の大きさについて実施例を挙げて検討を加える。



図34 (a) は、第2の実施例で塑性加工前のn型半導体材料の粉末焼結材について、焼結時の加圧方向（プレス方向）に対して平行な面を偏光顕微鏡にて観察した組織写真である。

この大小様々な形状の粒はここでいう結晶粒であり、なおかつ結晶粒が単一の結晶から構成されている。すなわち、亜結晶粒は存在しない。

一方、図34 (b) は、第2の実施例で塑性加工後のn型半導体材料（粉末焼結材を一方向展延変形させたもの）について、展延変形させるために加圧した方向（圧縮方向）及び展延方向に平行な面を、同じく偏光顕微鏡にて観察した組織写真である。

ここでは、図34 (a) でみられた大小の粒が一定の大きさまで微細化されており、この粒が本明細書でいう亜結晶粒である。図2でみられた焼結粉末に起因する細長い結晶粒はこの微細な亜結晶粒で構成されていると考えられる。

これら図34 (a) と (b) を比較してわかるように、明らかに、図34 (a) 中に示される亜結晶粒の大きさよりも、図34 (b) に示される亜結晶粒の大きさの方が小さく、しかも図34 (a) に示される亜結晶粒の粒径よりも図34 (b) に示される亜結晶粒の粒径の方が、均一で一定の大きさの範囲内に揃っているのがわかる。このように、塑性変形されることによって、微細で均一な組織が生成されていることがわかる。

このように塑性変形されることによって微細で均一な組織が生成されているのは、第3の実施例のp型半導体材料の場合も同様である。

なお、図34は上下方向にプレスした場合を示している。

つぎに、第3の実施例のp型半導体材料の破損面の組織について検討を加える。

図35 (a) は、第3の実施例で塑性加工前のp型半導体材料の粉末焼結材を故意に破損させたものについて、焼結時の加圧方向（プレス方向）に平行な破損面を電子顕微鏡にて観察した写真である。

一方、図35 (b) は、第3の実施例で塑性加工後のp型半導体材料（粉末焼結材を一方向展延変形させたもの）を故意に破損させたものについて、展延変形させるために加圧した方向（圧縮方向）及び展延方向に平行な破損面を、電子顕微鏡にて観察した写真である。これら写真は、ともに倍率200倍である。

これら図35 (a) と (b) とを比較してわかるように、明らかに、図35 (a) に示される材料の劈開面の向きよりも図35 (b) に示される材料の劈開面の向きの方が、一方向に揃っているのがわかる。つまり、図35 (a) に示される塑性加工がされていない材料は、劈開面の向きが方々を向いているのに対して、図35 (b) に示される塑性加工（一方向展延変形）された材料は、大部分が展延方向に平行に劈開面が揃っているのがわかる。また、亜結晶粒に関しても、図35 (a) よりも図35 (b) の方が、より微細化されているのが明らかである。なお、図35は上下方向にプレスした場合を示している。

図36 (a)、(b) は観察破損面を変えた写真である。

すなわち、図36 (a) は、第3の実施例で塑性加工前のp型半導体材料の粉末焼結材を故意に破損させたものについて、焼結時の加圧方向（プレス方向）に垂直な破損面を電子顕微鏡にて観察した写真である。

一方、図36 (b) は、第3の実施例で塑性加工後のp型半導体材料（粉末焼結材を一方向展延変形させたもの）を故意に破損させたものについて、展延変形させるために加圧した方向（圧縮方向）に垂直な破損面を、電子顕微鏡にて観察した写真である。これら写真は、ともに倍率200倍である。

これら図36 (a) と (b) とを比較してわかるように、明らかに、図36 (a) に示される材料の劈開面の向きよりも図36 (b) に示される材料の劈開面の向きの方が、一方向に揃っているのがわかる。つまり、図36 (a) に示される塑性加工がされていない材料は、劈開面の向きが方々を向いているのに対して、図36 (b) に示される塑性加工（一方向展延変形）された材料は、大部分が展延方向に平行に劈開面が揃っているのがわかる。また、亜結晶粒に関しても、図36 (a) よりも図36 (b) の方が、より微細化されているのが明らかである。

このように塑性加工されることによって、劈開面が揃い、塑性加工により配向改善がなされていることがわかる。

このように塑性変形されることによって、劈開面が揃い、塑性加工により配向改善がなされていることは、第2の実施例のn型半導体材料の場合も同様である。

以上のようにして塑性変形によって、組織的に緻密になり、劈開面が揃った半導体材料は、熱電性能のみならず強度的にも優れており、塑性加工前の粉末焼結

材などの強度を越えた十分な強度を得ることができる。このことは前述したように、塑性加工したものは、そうでないものに較べてせん断強度が高いという実験結果から裏付けられることである。

以上説明した第1～第12の実施例では、主として、ホットプレス（加圧焼結）により生成された粉末焼結材に対して塑性加工した場合を想定しているが、本発明の塑性加工すべき対象は、六方晶構造を有する熱電半導体材料であれば任意である。たとえば、粉末成形体一般に適用可能である。この場合、粉末焼結材とは異なり、加圧、加熱のいかんは問わない。

したがって、本実施例では、主として、ホットプレス（加圧焼結）によって得られた粉末焼結体を、熱間すえこみ鍛造する場合を想定して説明しているが、本発明としてはこれに限定されるわけではない。

固溶体粉末を加圧した加圧体を熱間すえこみ鍛造してもよく、固溶体粉末を、加圧した後、焼結させた焼結体を熱間すえこみ鍛造してもよい。さらには、比較例で示したように、材料を熔融し、凝固させたもの（溶製材）を所望の固溶体ブロックとして切り出し、これを直接、熱間すえこみ鍛造してもよい。

また、本実施例では、熱電半導体材料を熱間鍛造で得る場合を想定して説明したが、本実施例で説明した熱間鍛造方法は、あらゆる材料に適用可能である。

本発明の熱間鍛造の適用対象材料としては、六方晶構造、層状構造、またはタングステンブロンズ構造からなる磁性材料、誘電体材料、超伝導体材料が含まれ、たとえばビスマス層状構造強誘電体、ビスマス層状構造高温超伝導体などが挙げられる。

また、実施例では、塑性加工法として、主として、熱間すえこみ鍛造を想定しているが、本発明としては、各種塑性加工法を適用することができる。たとえば鍛造であれば熱間、すえこみに限定されることなく、温間、型鍛造であってもよい。さらには、圧延、押出しなどで行うようにしてもよい。

また、実施例では、塑性加工により、熱電半導体材料の組織を構成する結晶粒の大きさを一定の大きさ以下にまで細かくし、かつ亜結晶粒の粒径を所定の大きさ以下に均一に揃えるようにし、緻密な組織により強度的に向上させるようにしているが、これを実現するために、塑性加工の温度条件を加えるようにしてもよ

い。

すなわち、結晶粒が増大し配向がなくなってしまう再結晶温度以下で塑性加工を行うようにすることにより、強度を維持しつつ熱電性能の良好な熱電半導体材料を得ることができる。具体的には、 $550^{\circ}\text{C}$ であることが望ましい。本実施例では、塑性加工を $550^{\circ}\text{C}$ 以下で行うようにしており、強度を維持しつつ性能の良好な材料が得られているのがわかる。

また、本実施例で生成された熱電半導体材料に、密度比の条件を加えることによっても、強度を維持しつつ、熱電性能を向上させることができる。具体的には、本実施例で述べたように、熱電半導体材料の密度比は、 $97\%$ 以上であることが望ましい。

また、本実施例では、図12に示すように、熱電半導体材料を塑性加工することにより直方体状の素子5、6を成形しているが、本発明としては任意の所望形状に成形可能である。つまり、塑性加工の特性を生かして、熱電モジュールを構成する素子が要求するいかなる形状にも柔軟に対応させることができるとともに、成形を容易に行うことができる。たとえば、素子の形状がドーナツ状であっても、容易にこれを成形加工することができる。

また、本実施例では、主として、組成が  $\text{Bi}_{2.7}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_{2.85}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  のものについて説明したが、組成として、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ のいずれかであってもよい。また、これら $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ の内2種類、3種類、あるいは4種類を組合せてなる組成であってもよい。また、ドーパントとしての不純物を含むものも含まれるものとする。

さらに、等方性の熱電材料（例えば、 $\text{PbTe}$ 系、 $\text{Si-Ge}$ 系、 $\text{CoSb}_3$ 系の熱電材料）を対象とした場合でも、本実施例の塑性加工を施すことにより、結晶粒の粒径が所定の大きさ以下に均一となり、組織が緻密化され、強度的に向上するという効果が得られる。

以上説明してきたように、本発明によれば配向性が高く製造歩留まりの高い熱電半導体材料を得ることが可能となる。

## 請求の範囲

1. 所望の組成をもつように材料粉末を混合し、加熱溶融せしめる加熱工程と、

菱面体構造（六方晶構造）を有する熱電半導体材料の固溶インゴットを形成する凝固工程と、

前記固溶体インゴットを粉砕し固溶体粉末を形成する粉砕工程と、

前記固溶体粉末の粒径を均一化する整粒工程と、

粒径の均一となった前記固溶体粉末を加圧焼結せしめる焼結工程と、

この粉末焼結体を熱間で塑性変形させ、展延することで、粉末焼結組織の結晶粒あるいは結晶粒を構成する亜結晶粒を性能指数の優れた結晶方位に配向せしめる熱間すえこみ鍛造工程とを含むことを特徴とする熱電半導体材料の製造方法。

2. 前記熱間すえこみ鍛造工程は、熱間で前記粉末焼結体を一軸方向のみ展延させるすえこみ鍛造工程であることを特徴とする請求の範囲1記載の熱電半導体材料の製造方法。

3. 前記熱間すえこみ鍛造工程は、前記焼結工程における加圧方向と一致する方向に加圧しつつ展延する工程であることを特徴とする請求の範囲1または2のいずれかに記載の熱電半導体材料の製造方法。

4. 前記熱間すえこみ鍛造工程の後さらに、熱処理を行う熱処理工程を含むことを特徴とする請求の範囲1記載の熱電半導体材料の製造方法。

5. 前記加熱工程と、前記凝固工程によって、

所望の組成のビスマス、アンチモン、テルル、セレンを主成分とする混合物を加熱溶融せしめ、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系熱電半導体材料の固溶体インゴットを形成するようにしたことを特徴とする請求の範囲1記載の熱電半導体材料の製造方法。

6. 前記整粒工程後、前記焼結工程に先立ち、前記固溶体粉末を水素雰囲気中で熱処理する水素還元工程を含むことを特徴とする請求の範囲5に記載の熱電半導体材料の製造方法。

7. 前記加熱工程と、前記凝固工程によって、

所望の組成のビスマス、アンチモンを主成分とする混合物を、加熱溶融せしめ、

BiSb系熱電半導体材料の固溶体インゴットを形成するようにしたことを特徴とする請求の範囲1記載の熱電半導体材料の製造方法。

8. BiSb系熱電半導体材料の粉末焼結材を、熱間ですえこみ鍛造し、塑性変形させることで、粉末焼結組織の結晶粒あるいは結晶粒を構成する亜結晶粒が性能指数の優れた結晶方位に配向するように形成したことを特徴とする熱電半導体材料。

9.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系熱電半導体材料の粉末焼結材を熱間ですえこみ鍛造し、塑性変形させることで、粉末焼結組織の結晶粒あるいは結晶粒を構成する亜結晶粒のc軸が配向するように形成したことを特徴とする熱電半導体材料。

10. BiSb系熱電半導体材料の粉末焼結材を一軸方向のみ展延しうる状態にして熱間すえこみ鍛造し、塑性変形させることで、粉末焼結組織の結晶粒あるいは結晶粒を構成する亜結晶粒が性能指数の優れた結晶方位に配向するように形成したことを特徴とする熱電半導体材料。

11.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系熱電半導体材料の粉末焼結材を一軸方向のみ展延しうる状態にして熱間すえこみ鍛造し、塑性変形させることで、粉末焼結組織の結晶粒あるいは結晶粒を構成する亜結晶粒のc軸が配向するように形成したことを特徴とする熱電半導体材料。

12. 菱面体構造（六方晶構造）を有するp型およびn型の熱電半導体材料の粉末焼結材をそれぞれ熱間すえこみ鍛造し、塑性変形させることで、粉末焼結組織の結晶粒あるいは結晶粒を構成する亜結晶粒の劈開面が揃うように配向したp型およびn型の熱電半導体材料と、

前記p型およびn型の熱電半導体材料の上面および下面に互いに相対向するように固着せしめられた各々1対の電極とを具備し、電流が前記劈開面に沿って流れるように構成したことを特徴とする熱電モジュール。

13. p型およびn型の $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系熱電半導体材料の粉末焼結材をそれぞれ熱間すえこみ鍛造し、塑性変形させることで、粉末焼結組織の結晶粒あるいは結晶粒を構成する亜結晶粒のc軸が配向したp型およびn型の熱電半導体材料と、

前記p型およびn型の熱電半導体材料の上面および下面に互いに相対向するように固着せしめられた各々1対の電極とを具備し、電流が前記c軸に垂直な方向

に沿って流れるように構成したことを特徴とする熱電モジュール。

14. 前記熱間すえこみ鍛造工程は、前記粉末焼結体を、粒成長温度以下で熱間すえこみ鍛造する工程である請求の範囲1または5または7記載の熱電半導体材料の製造方法。

15. 前記熱間すえこみ鍛造工程は、前記粉末焼結体を、 $350^{\circ}\text{C}$ 以上 $550^{\circ}\text{C}$ 以下で熱間すえこみ鍛造する工程である請求の範囲1または5または7記載の熱電半導体材料の製造方法。

16. 前記熱間すえこみ鍛造工程は、前記粉末焼結体の密度比が最終的に97%以上になるように熱間すえこみ鍛造する工程である請求の範囲1または5または7記載の熱電半導体材料の製造方法。

17. 前記熱間すえこみ鍛造工程は、密度比が97%以上の前記粉末焼結体を、熱間すえこみ鍛造することにより、最終的に、当該密度比以上にする工程である請求の範囲1または5または7記載の熱電半導体材料の製造方法。

18. 前記熱間すえこみ鍛造工程は、前記粉末焼結体を、 $500\text{ kg/cm}^2$ 以下の荷重圧力で、熱間すえこみ鍛造する工程である請求の範囲1または5または7記載の熱電半導体材料の製造方法。

19. 前記熱間すえこみ鍛造工程は、前記粉末焼結体を、 $350^{\circ}\text{C}$ 以上 $550^{\circ}\text{C}$ 以下で、かつ $500\text{ kg/cm}^2$ 以下の荷重圧力で、熱間すえこみ鍛造する工程である請求の範囲1または5または7記載の熱電半導体材料の製造方法。

20. 前記熱間すえこみ鍛造工程は、前記粉末焼結体を、 $70\text{ kg/cm}^2$ 以上 $350\text{ kg/cm}^2$ 以下の初期荷重圧力で、熱間すえこみ鍛造する工程である請求の範囲1または5または7記載の熱電半導体材料の製造方法。

21. 前記熱間すえこみ鍛造工程は、前記粉末焼結体を、 $350^{\circ}\text{C}$ 以上 $550^{\circ}\text{C}$ 以下で、かつ $70\text{ kg/cm}^2$ 以上 $350\text{ kg/cm}^2$ 以下の初期荷重圧力で、熱間すえこみ鍛造する工程である請求の範囲1または5または7記載の熱電半導体材料の製造方法。

22. 前記熱間すえこみ鍛造工程は、前記粉末焼結体を、自由方向に展延した後、当該自由方向を規制した状態で更に加圧する工程である請求の範囲1または5または7記載の熱電半導体材料の製造方法。

23. 前記熱間すえこみ鍛造工程の後、さらに、前記粉末焼結体を、熱間で型入れ鍛造する熱間型鍛造工程を行うようにした請求の範囲1または5または7記載の熱電半導体材料の製造方法。

24. 前記熱間すえこみ鍛造工程を複数回繰り返す行うようにした請求の範囲1または2または5または7記載の熱電半導体材料の製造方法。

25. BiSb系熱電半導体材料の粉末焼結材を、熱間ですえこみ鍛造し、塑性変形させることで、密度比を97%以上にしたことを特徴とする熱電半導体材料。

26. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系熱電半導体材料の粉末焼結材を、熱間ですえこみ鍛造し、塑性変形させることで、密度比を97%以上にしたことを特徴とする熱電半導体材料。

27. 所望の組成をもつように材料粉末を混合し、加熱溶解せしめる加熱工程と、

菱面体構造（六方晶構造）を有する熱電半導体材料の固溶インゴットを形成する凝固工程と、

前記固溶体インゴットを粉砕し固溶体粉末を形成する粉砕工程と、

前記固溶体粉末の粒径を均一化する整粒工程と、

粒径の均一となった前記固溶体粉末を加圧する加圧工程と、

この粉末加圧体を熱間で焼結すると同時に塑性変形させ、展延することで、粉末焼結組織の結晶粒あるいは結晶粒を構成する亜結晶粒を性能指数の優れた結晶方位に配向させつつ焼結する熱間すえこみ鍛造工程とを含むことを特徴とする熱電半導体材料の製造方法。

28. 所望の組成をもつように材料粉末を混合し、加熱溶解せしめる加熱工程と、

菱面体構造（六方晶構造）を有する熱電半導体材料の固溶インゴットを形成する凝固工程と、

前記固溶体インゴットを粉砕し固溶体粉末を形成する粉砕工程と、

前記固溶体粉末の粒径を均一化する整粒工程と、

粒径の均一となった前記固溶体粉末を加圧する加圧工程と、



この加圧体を焼結する焼結工程と、

この焼結体を熱間で塑性変形させ、展延することで、粉末焼結組織の結晶粒あるいは結晶粒を構成する亜結晶粒を性能指数の優れた結晶方位に配向させる熱間すえこみ鍛造工程とを含むことを特徴とする熱電半導体材料の製造方法。

29. 所望の組成をもつように材料粉末を混合し、加熱溶解せしめる加熱工程と、

菱面体構造（六方晶構造）を有する熱電半導体材料の固溶インゴットを形成する凝固工程と、

前記固溶インゴットを所望の大きさの固溶体ブロックに切り出す切出し工程と、

この固溶体ブロックを熱間で塑性変形させ、展延することで、結晶粒を性能指数の優れた結晶方位に配向させる熱間すえこみ鍛造工程とを含むことを特徴とする熱電半導体材料の製造方法。

30. 前記熱間すえこみ鍛造工程は、再結晶温度以下で熱間すえこみ鍛造する工程である請求の範囲27または28または29記載の熱電半導体材料の製造方法。

31. 前記熱間すえこみ鍛造工程は、 $350^{\circ}\text{C}$ 以上 $550^{\circ}\text{C}$ 以下で熱間すえこみ鍛造する工程である請求の範囲27または28または29記載の熱電半導体材料の製造方法。

32. 前記熱間すえこみ鍛造工程は、 $500\text{ kg/cm}^2$ 以下の荷重圧力で、熱間すえこみ鍛造する工程である請求の範囲27または28または29記載の熱電半導体材料の製造方法。

33. 前記熱間すえこみ鍛造工程は、 $350^{\circ}\text{C}$ 以上 $550^{\circ}\text{C}$ 以下で、かつ $500\text{ kg/cm}^2$ 以下の荷重圧力で、熱間すえこみ鍛造する工程である請求の範囲27または28または29記載の熱電半導体材料の製造方法。

34. 所望の組成をもつ材料を熱間で自由方向に展延する工程と、

前記自由方向に展延した後、当該自由方向を規制した状態で更に加圧する工程とによって、前記材料を熱間で塑性変形させ、展延することで、前記材料の組織の結晶粒あるいは結晶粒を構成する亜結晶粒を配向させ、かつ密度比を所定値以上にすることを特徴とする熱間鍛造方法。

35. 所望の組成をもつ材料を熱間で自由方向に展延する工程と、

前記展延された材料を、熱間で型入れ鍛造する熱間型鍛造工程とによって、前記材料を熱間で塑性変形させ、展延することで、前記材料の組織の結晶粒あるいは結晶粒を構成する亜結晶粒を配向させ、かつ密度比を所定値以上にすることを特徴とする熱間鍛造方法。

36. 六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒のC面が、特定の軸或いは特定の面に配向するように形成したことを特徴とする熱電半導体材料。

37. 六方晶構造を有する熱電半導体材料は、粉末成形体である請求の範囲36記載の熱電半導体材料。

38. 六方晶構造を有する熱電半導体材料は、粉末焼結材である請求の範囲36記載の熱電半導体材料。

39. 六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で80%以上の亜結晶粒のC面が特定の軸方向あるいは特定の平面に対して±30度の範囲内に配向されるように形成したことを特徴とした熱電半導体材料。

40. 六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で50%以上の亜結晶粒のC面が特定の軸方向あるいは特定の平面に対して±15度の範囲内に配向されるように形成したことを特徴とした熱電半導体材料。

41. 熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒の大きさが、一定の大きさ以下に小さくなり、かつ亜結晶粒の粒径が一定範囲内の粒径に揃えられている熱電半導体材料。

42. 熱電半導体材料を再結晶温度以下で塑性加工したことを特徴とする請求の範囲41記載の熱電半導体材料。

43. 熱電半導体材料を塑性加工することで、当該熱電半導体材料を、熱電モジュールを構成する素子の所望の形状に成形したことを特徴とする熱電半導体材料。

44. 熱電半導体材料を塑性加工することで、当該熱電半導体材料のせん断

強度の平均値を一定値以上にするとともに、せん断強度のばらつきを一定の範囲内に収めるようにしたことを特徴とする熱電半導体材料。

45. 六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、単結晶に対する密度の比が97%以上にされている請求の範囲36記載の熱電半導体材料。

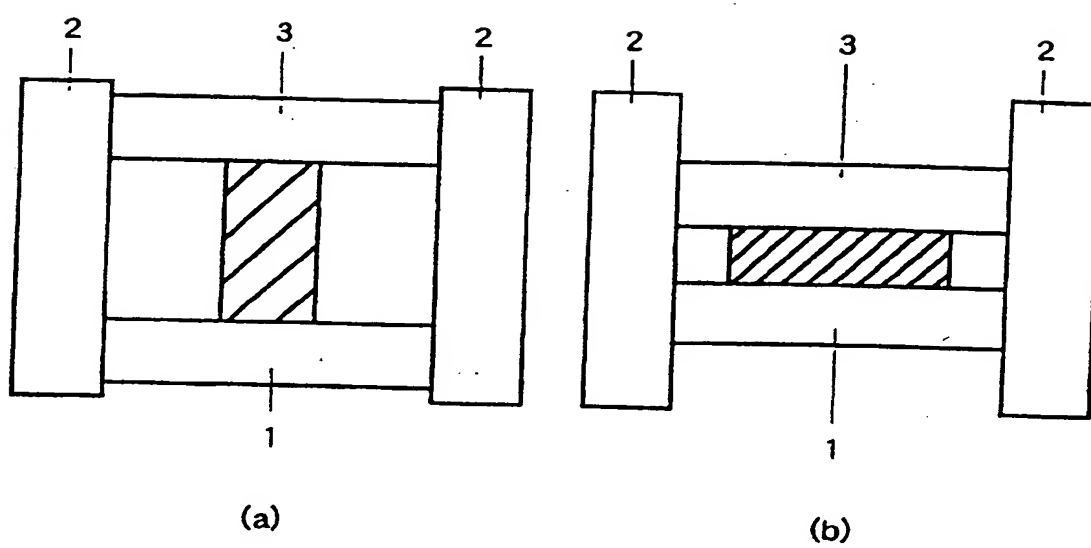
46. 六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工した後に、熱処理したことを特徴とする請求の範囲36記載の熱電半導体材料。

47. 六方晶構造を有する熱電半導体材料は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ のいずれかあるいはこれらの内2種類、3種類、あるいは4種類を組合せてなる組成である請求の範囲36記載の熱電半導体材料。

48. 六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒のC面が、特定の軸或いは特定の面に配向するようにp型およびn型の熱電半導体材料を形成し、

電流または熱流が、前記組織を構成する亜結晶粒のC面が最も配向した方位に流れるように、前記p型およびn型の熱電半導体材料を一对の電極を介して接合したpn素子対を、少なくとも1つ具備していることを特徴とする熱電モジュール。

図 1



BEST AVAILABLE COPY

(mm)005  
— 1 —  
mm 31

22



BEST AVAILABLE COPY

(wrr) 001  
wwgl

3



図 4

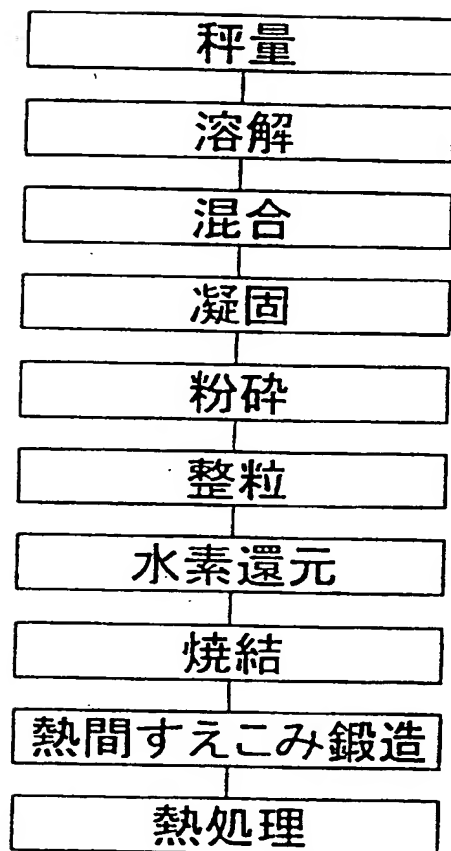


図 5

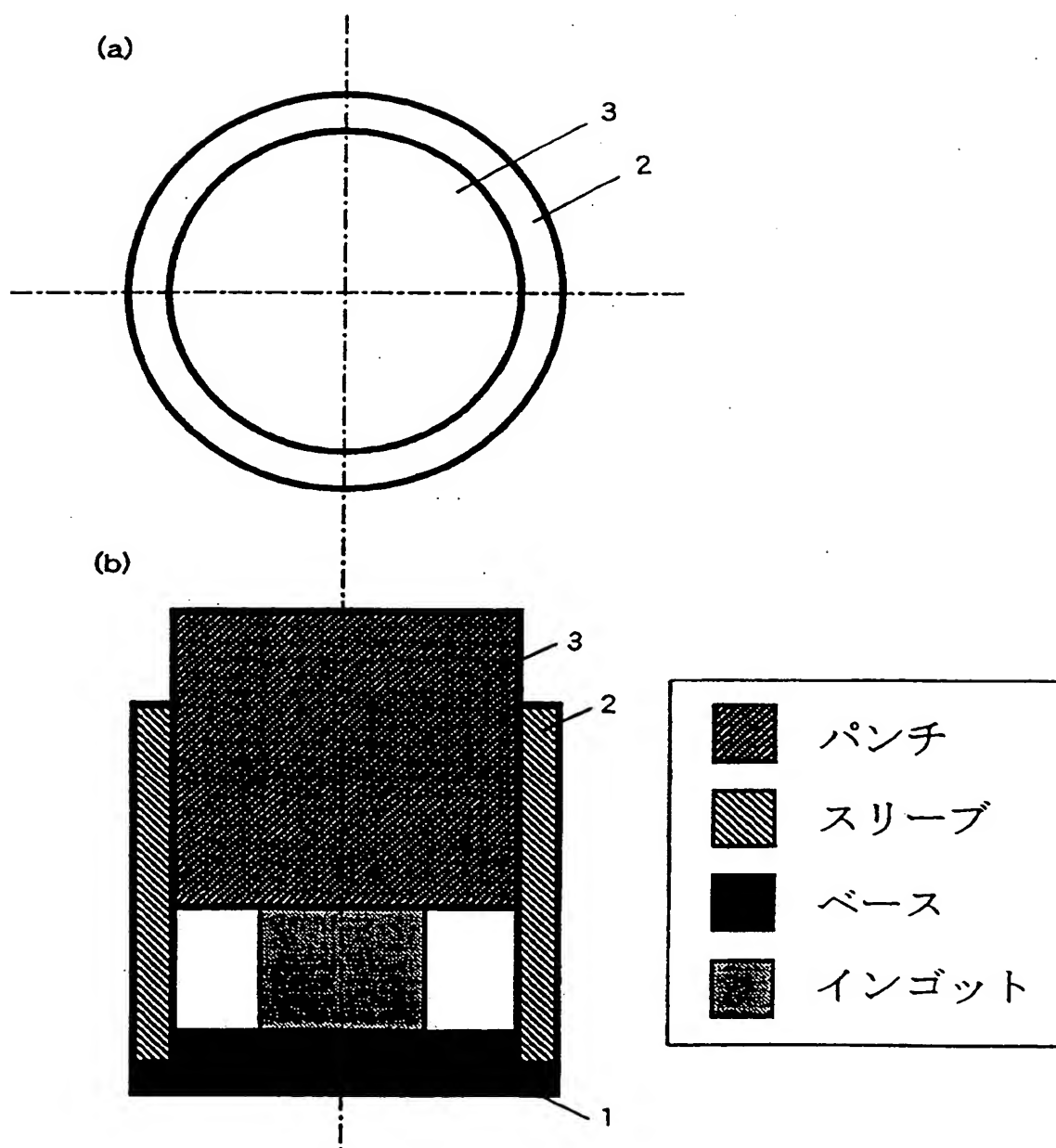




図 6

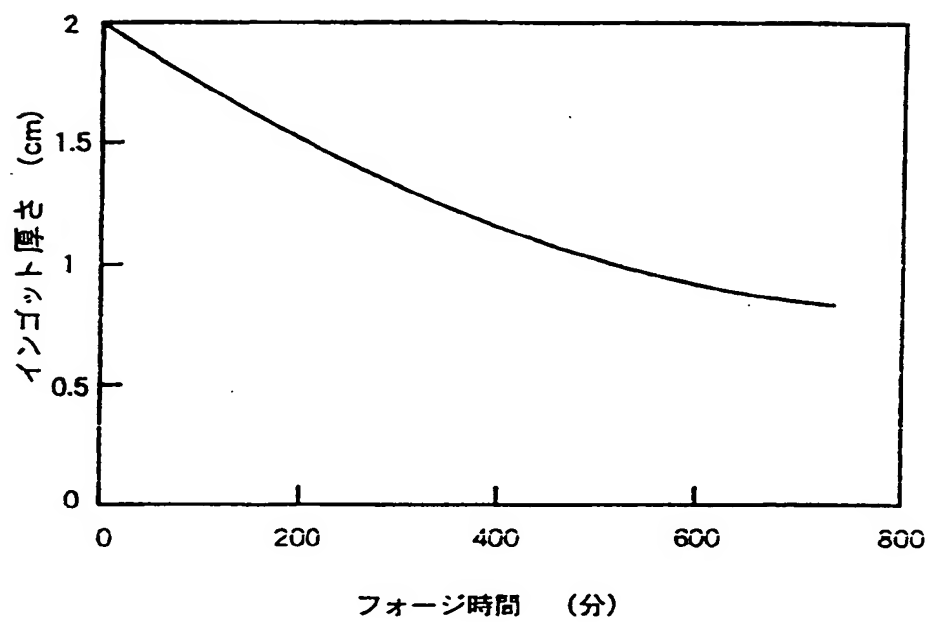


図 7

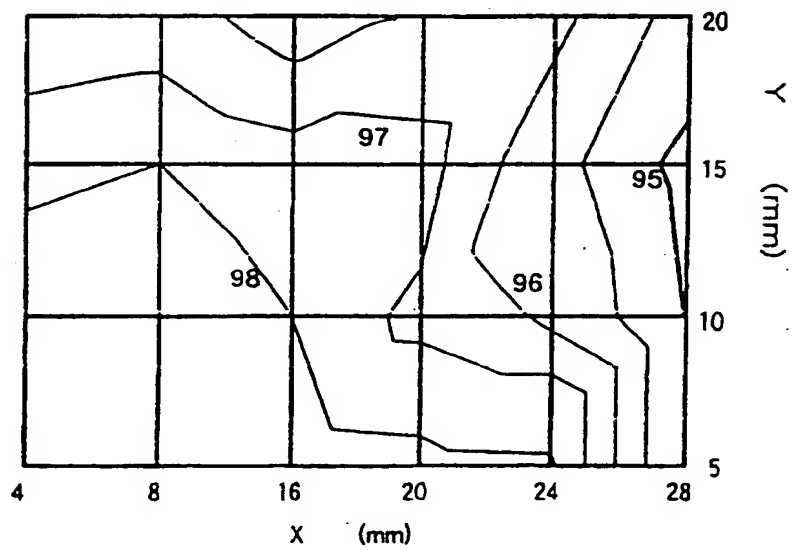


図 8

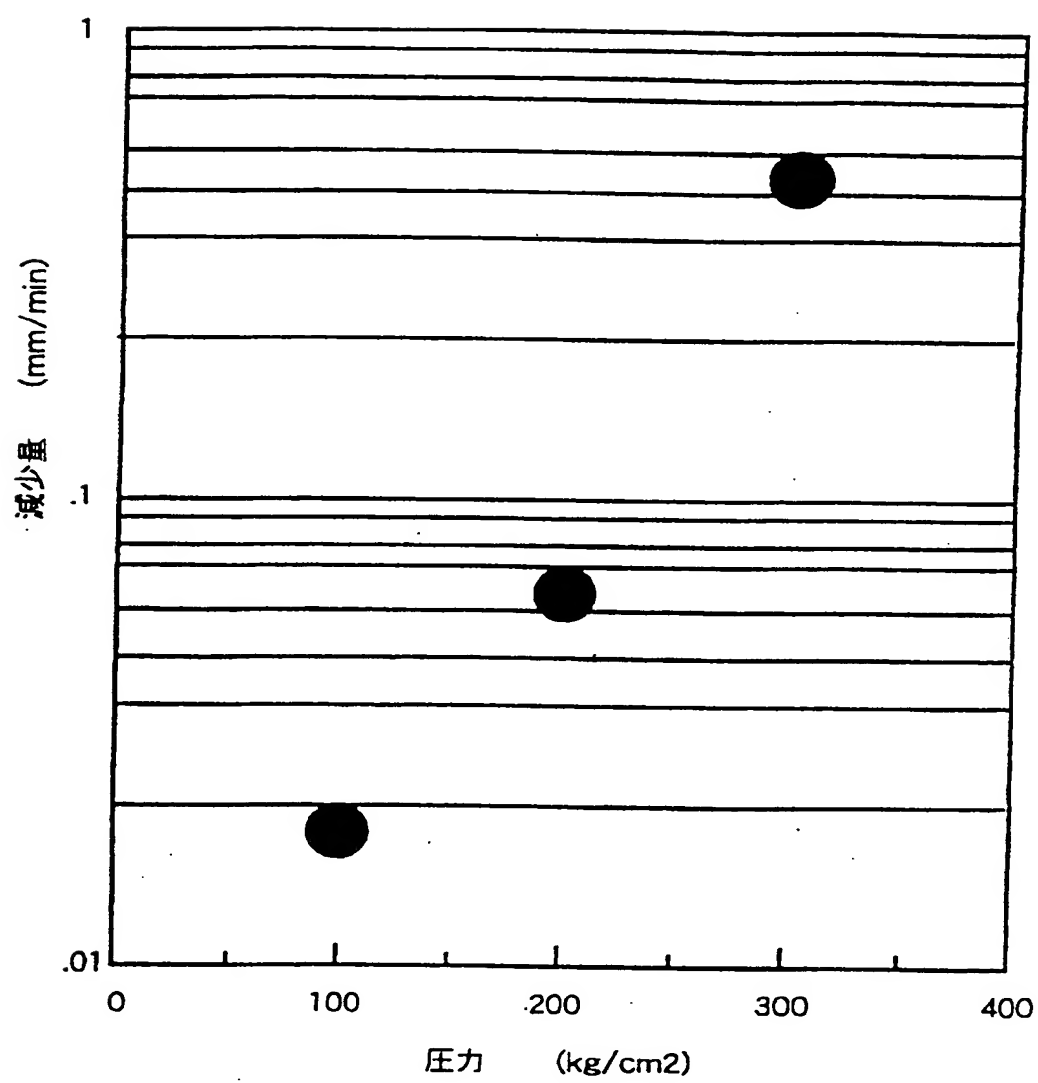


図 9

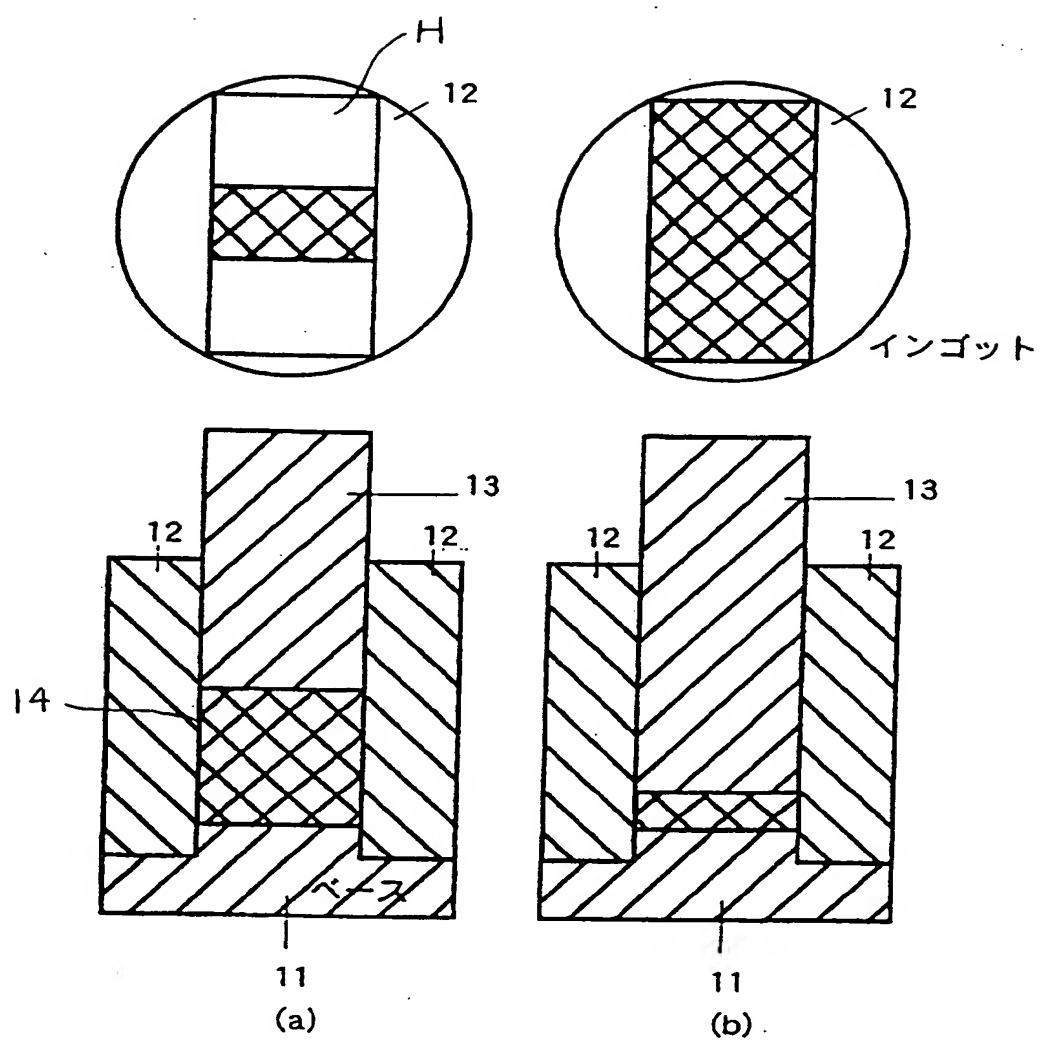


図10

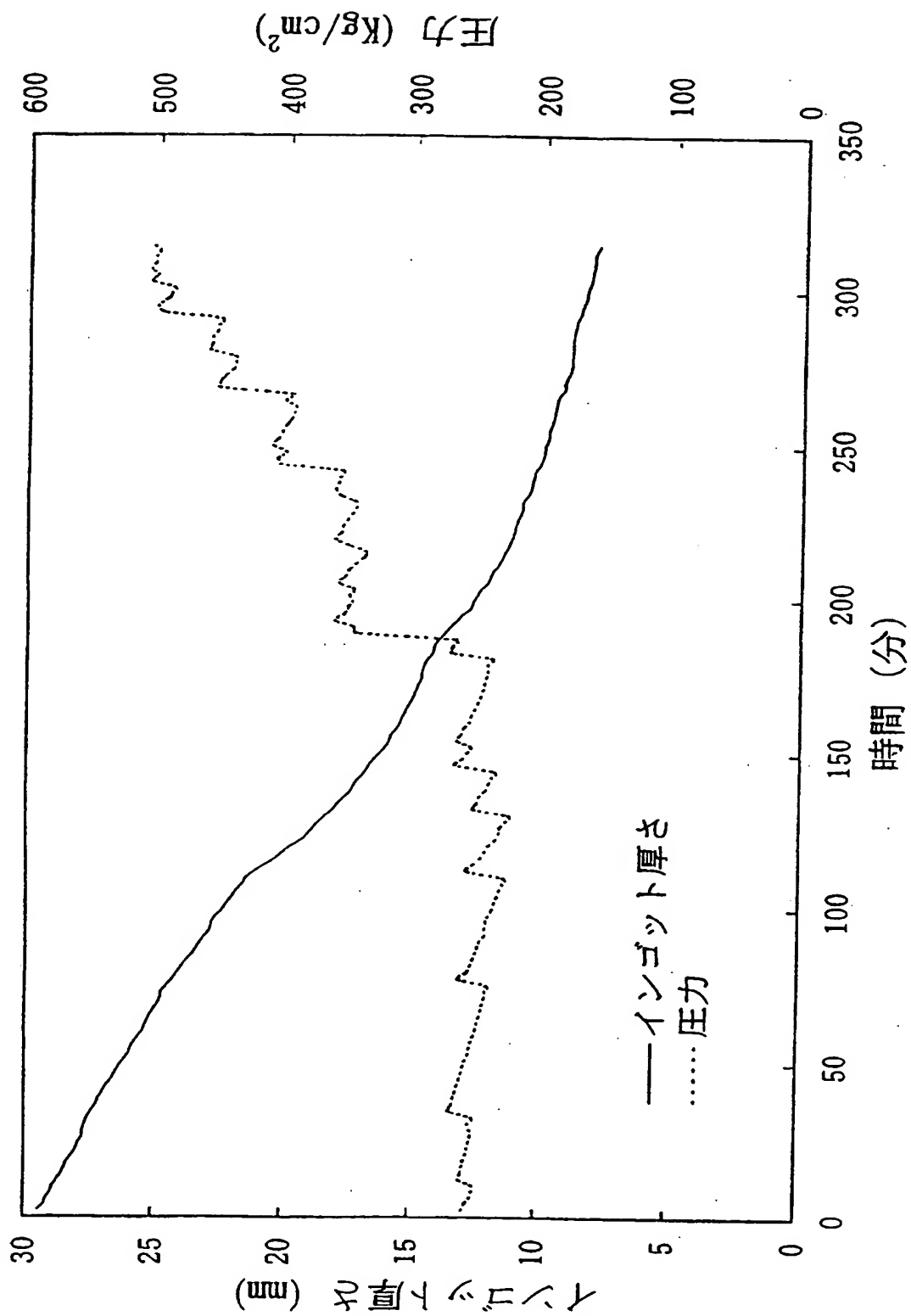


図 11

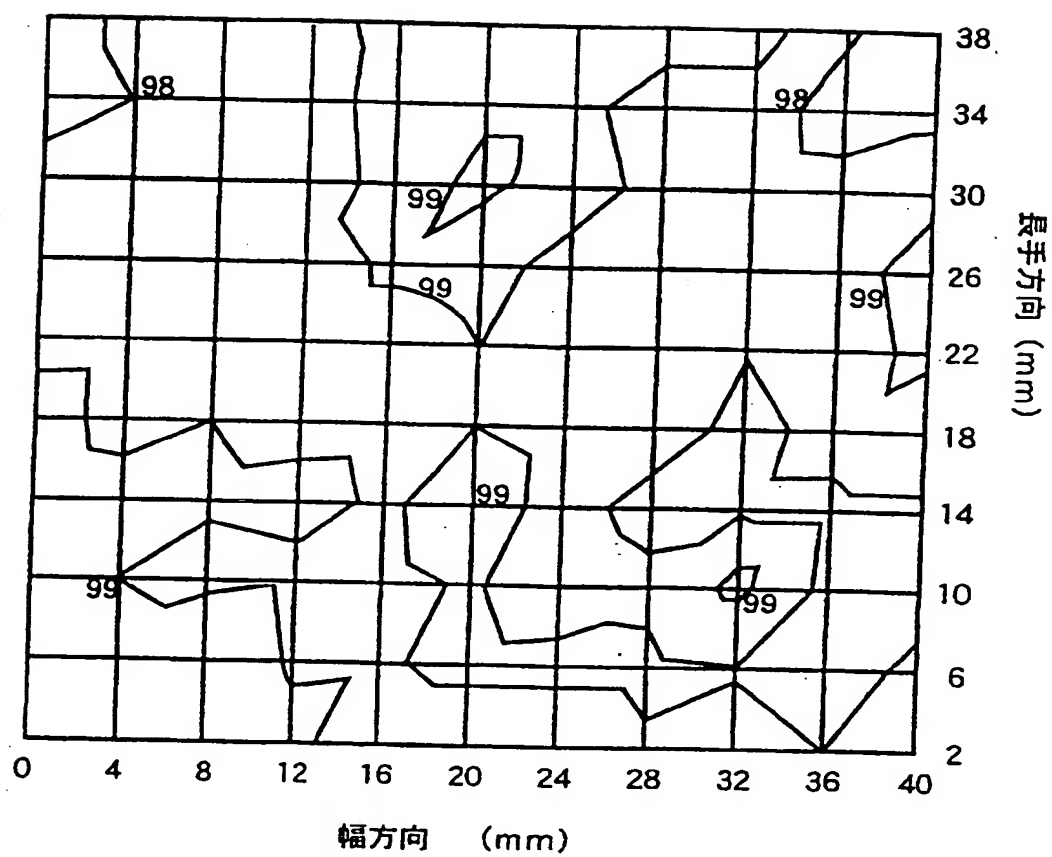


図 12

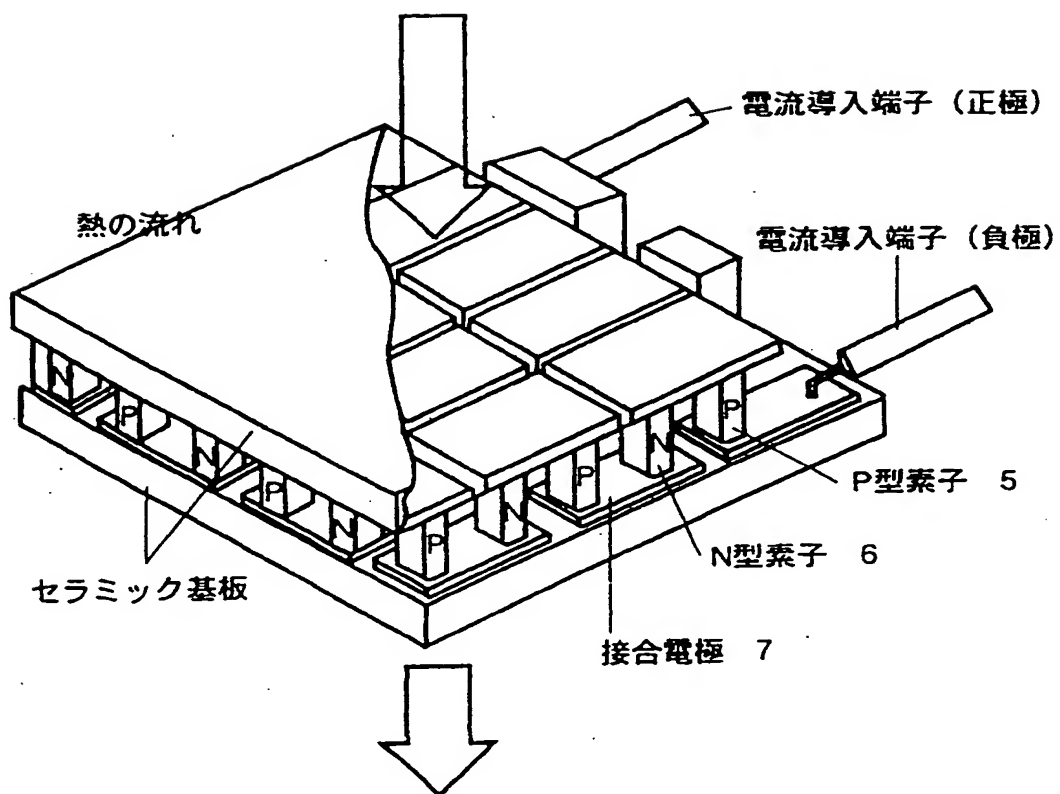


図 13

最大温度差その2

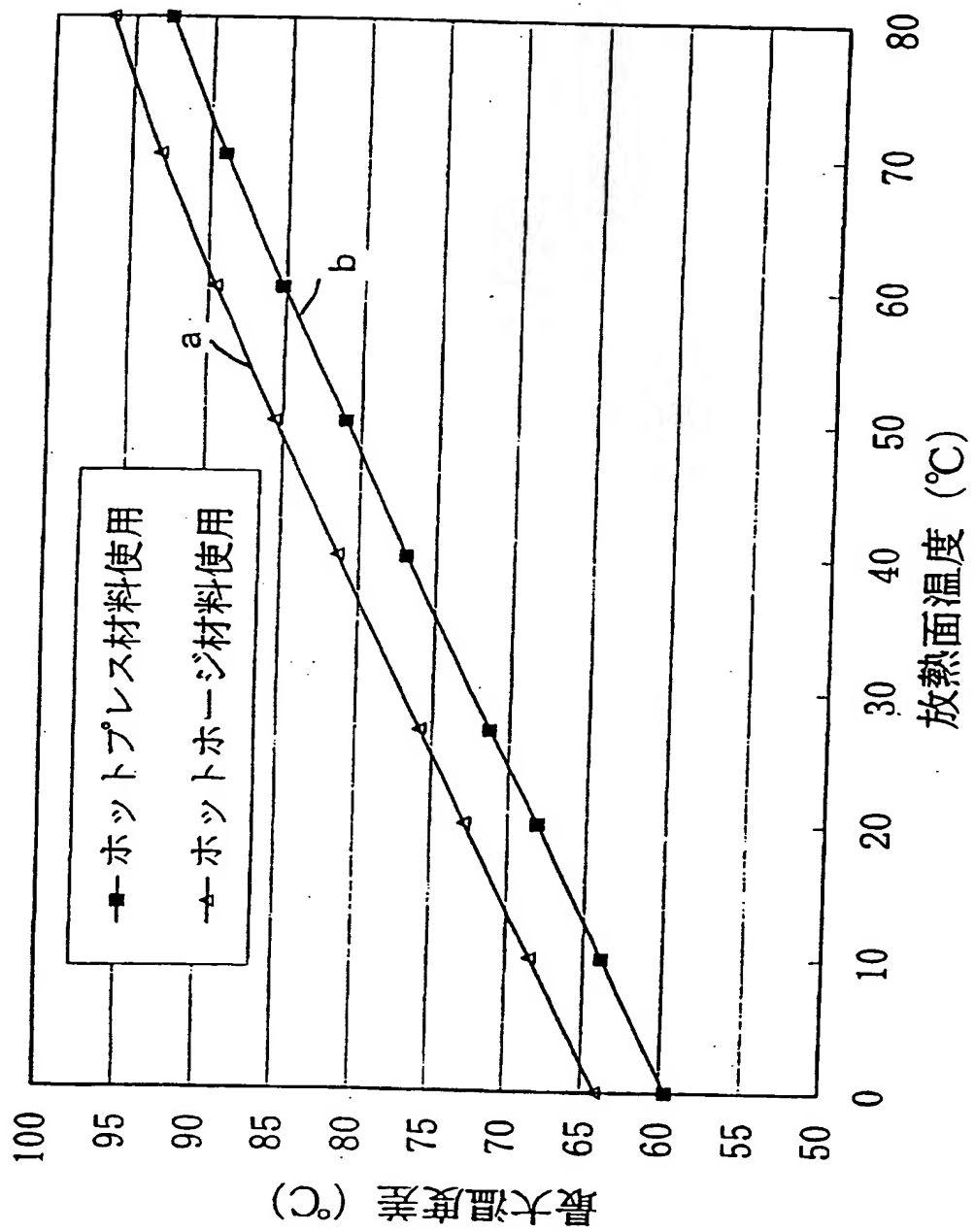


図14

最大温度差その1

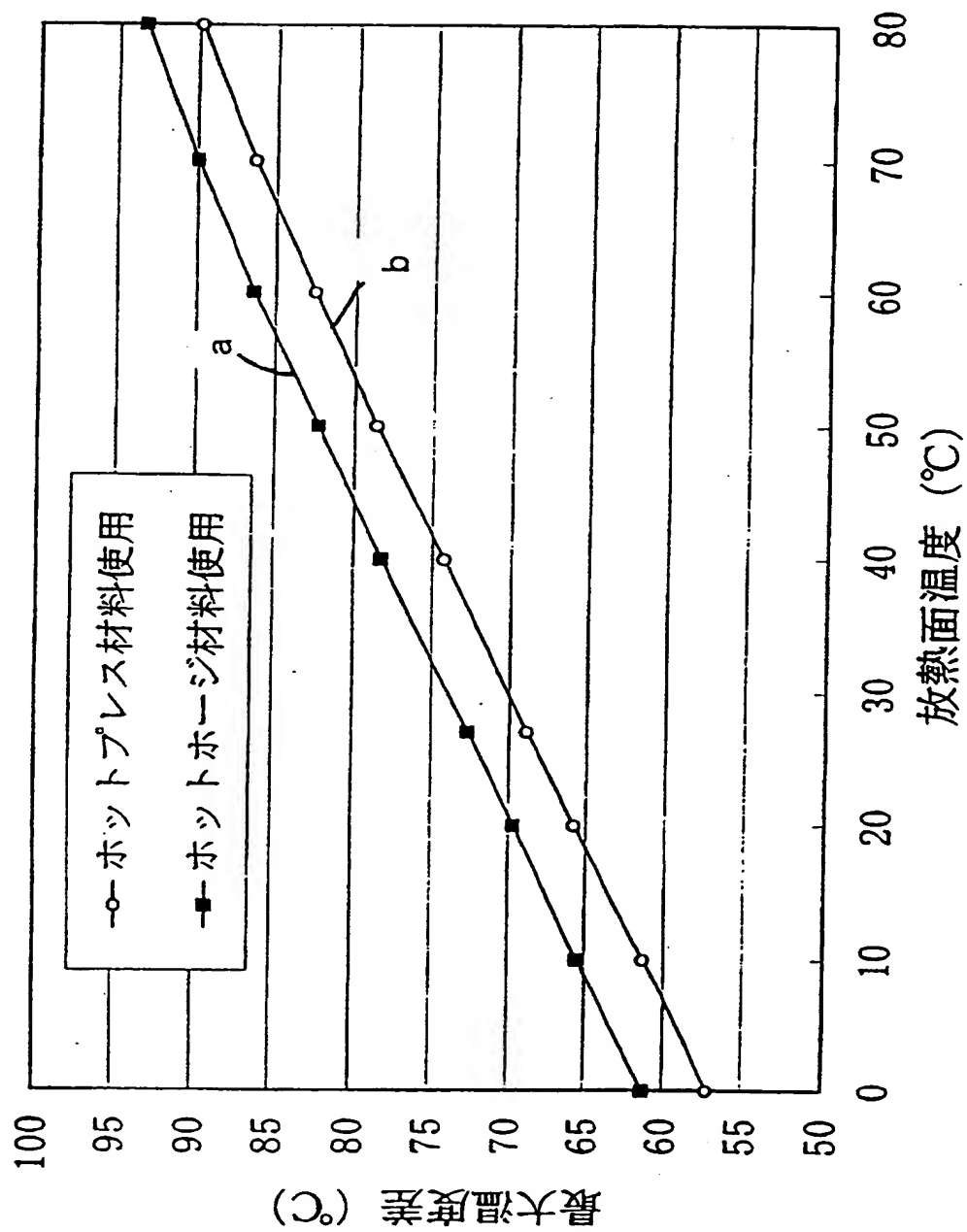




図 15

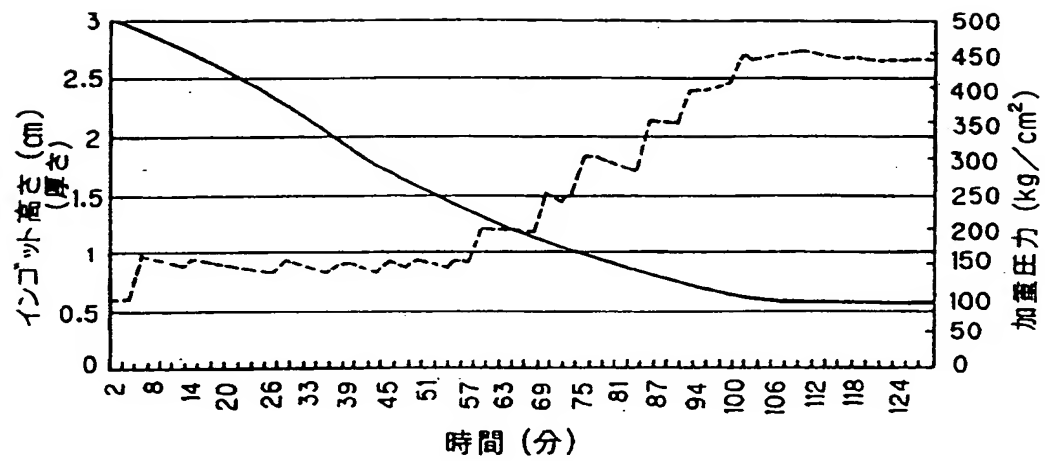


図 16

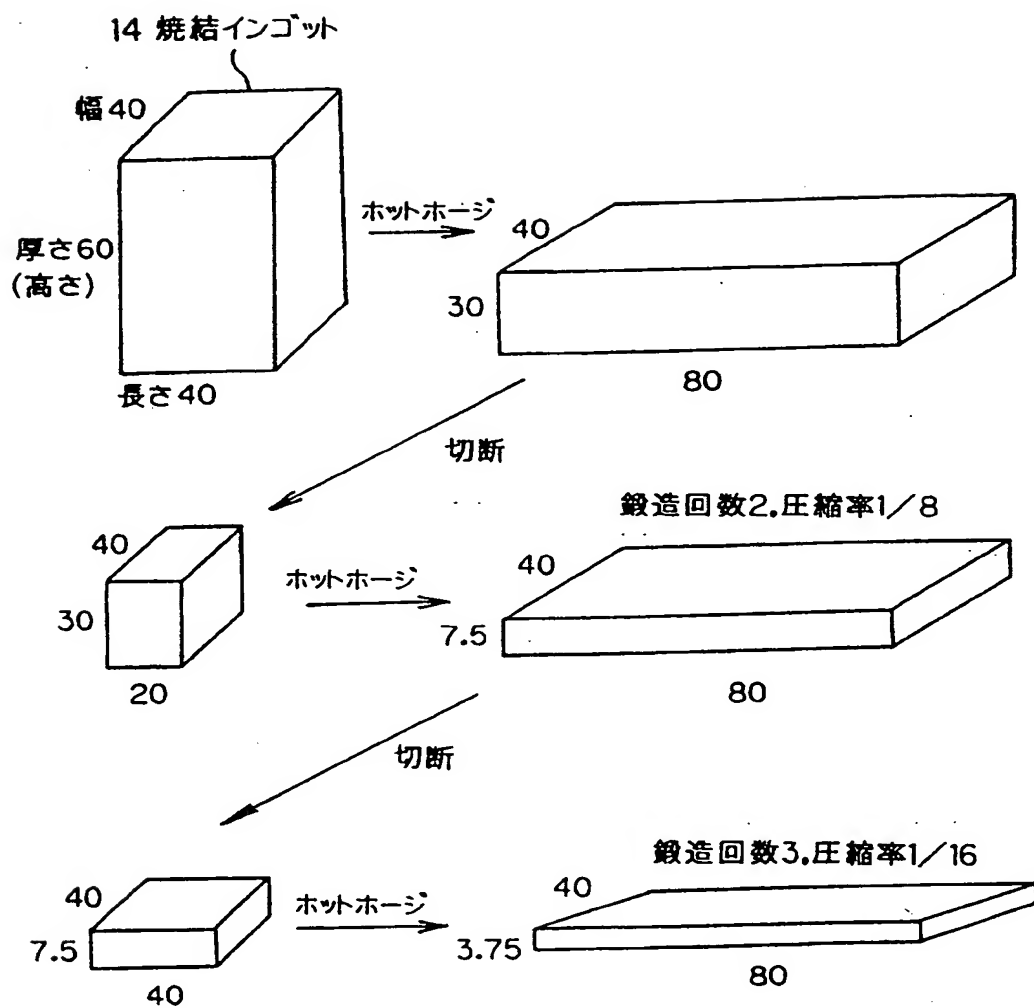


図 17

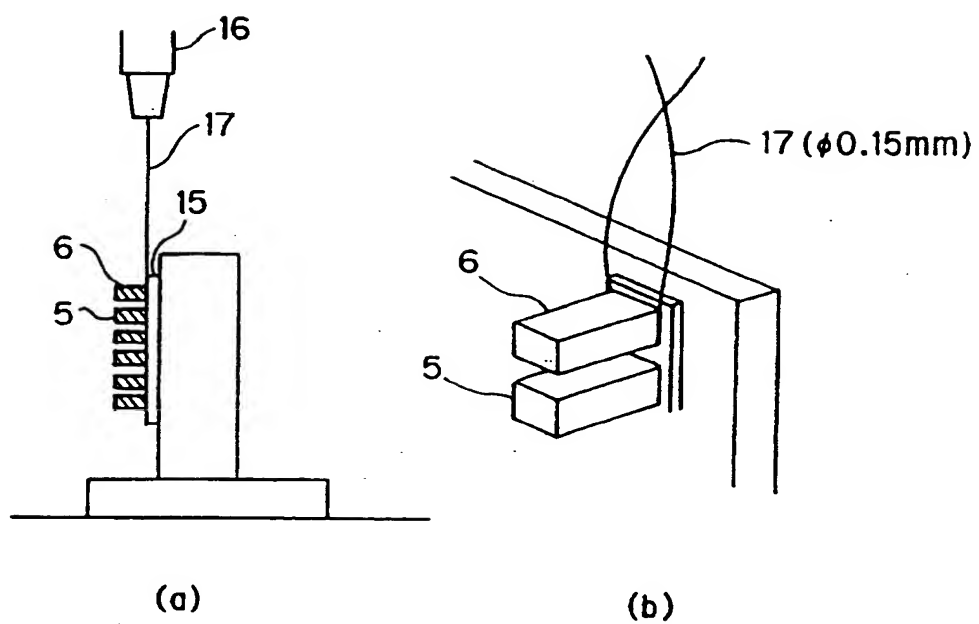


図 18

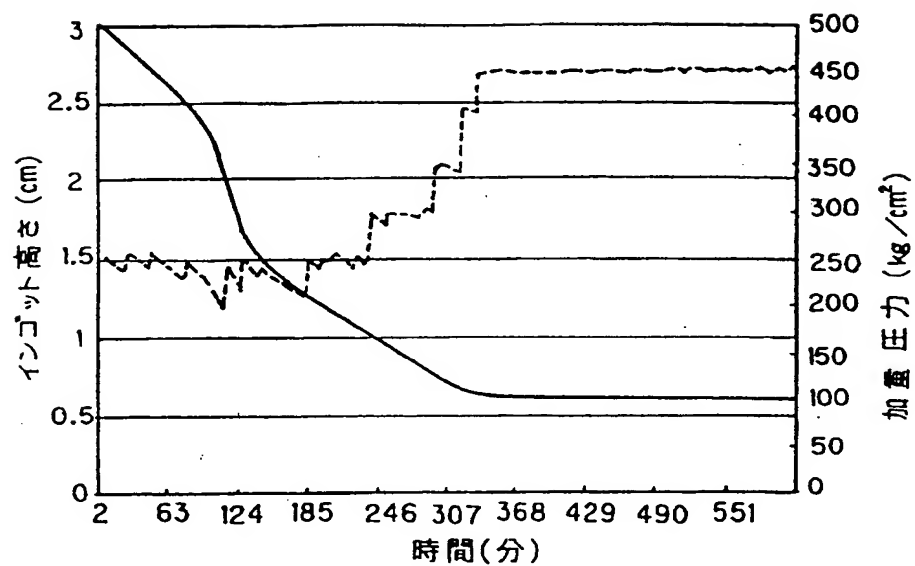


図 19

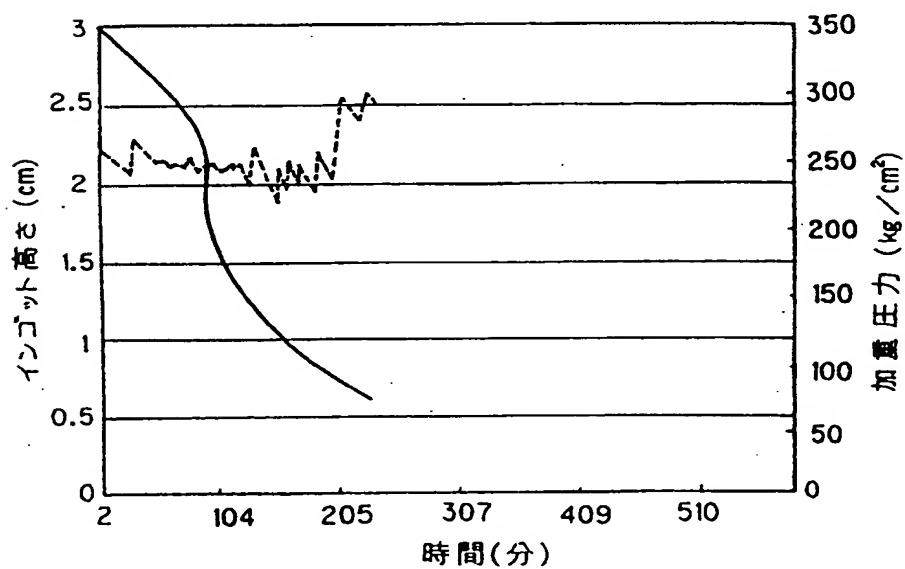


図 20

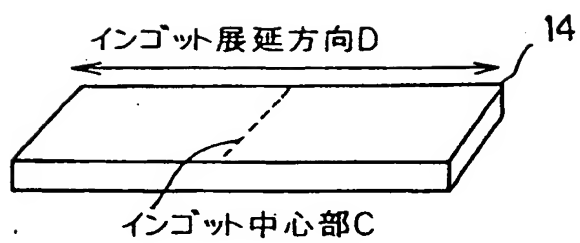


図 21

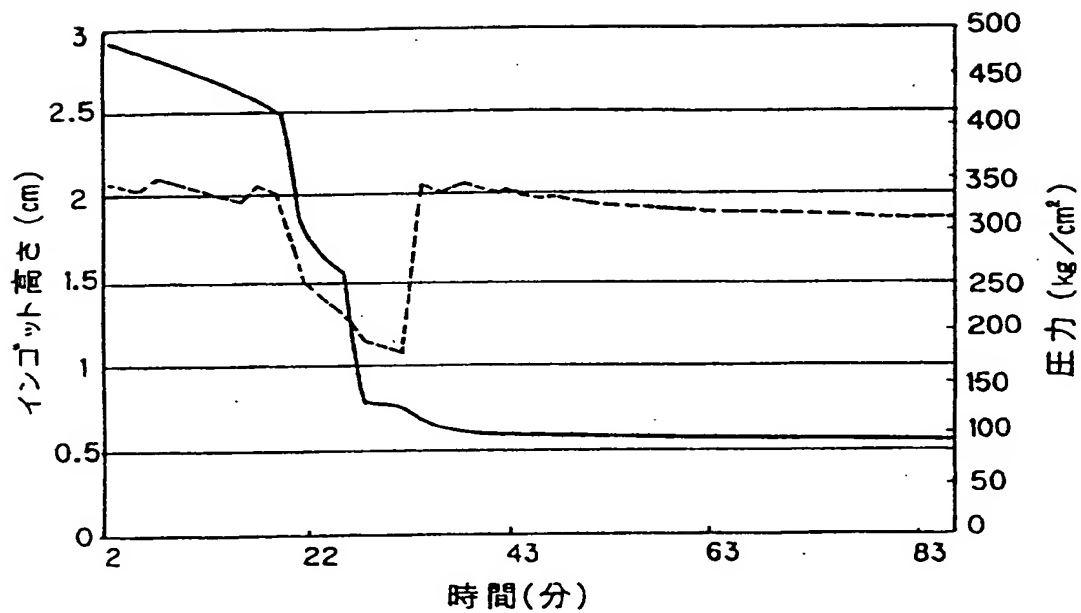


図 22

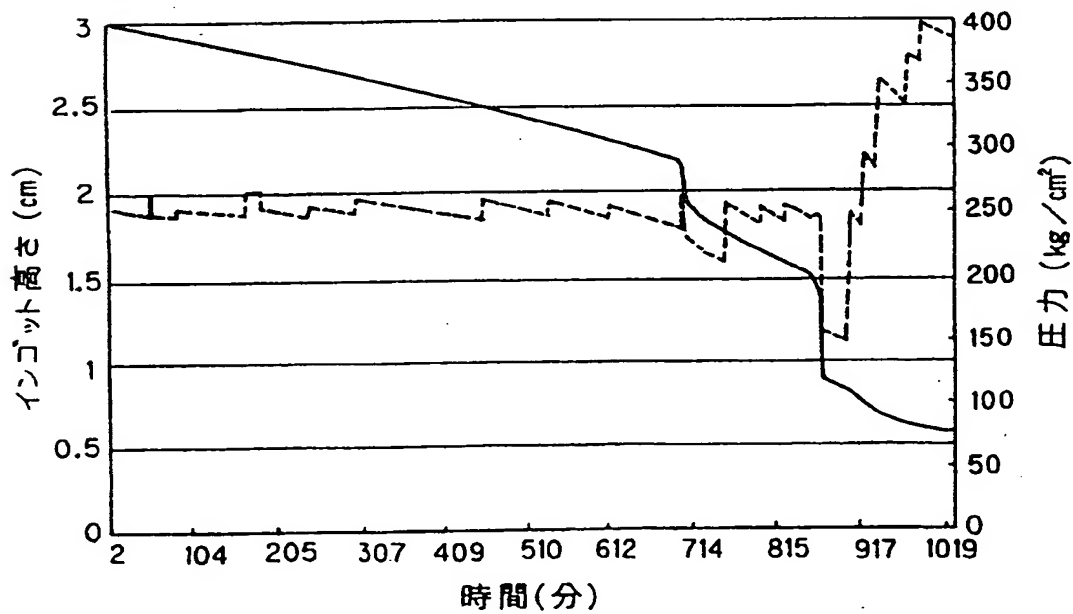


図 23

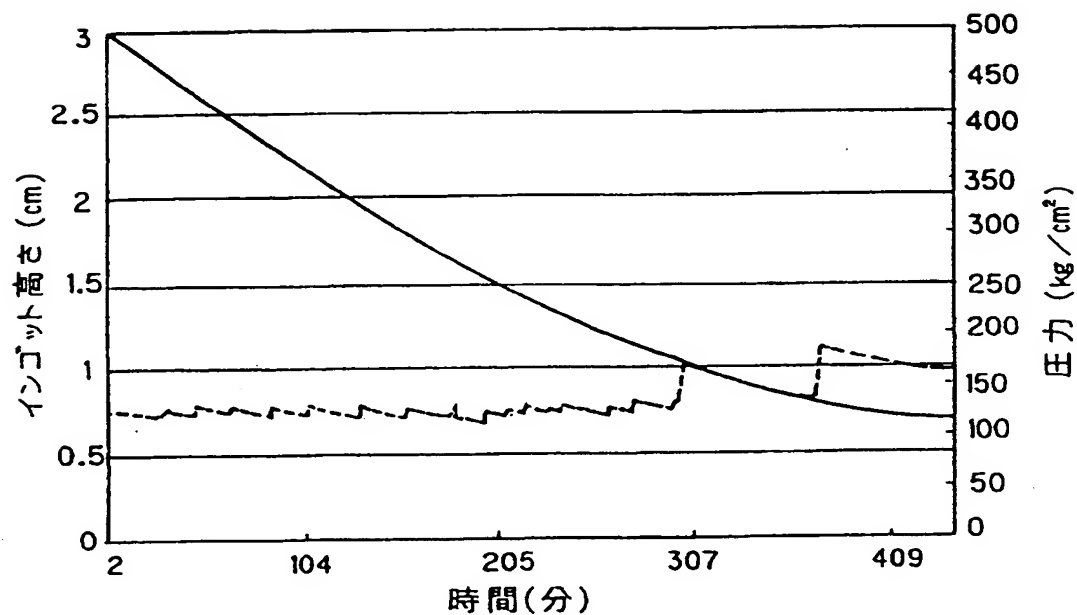


図 24

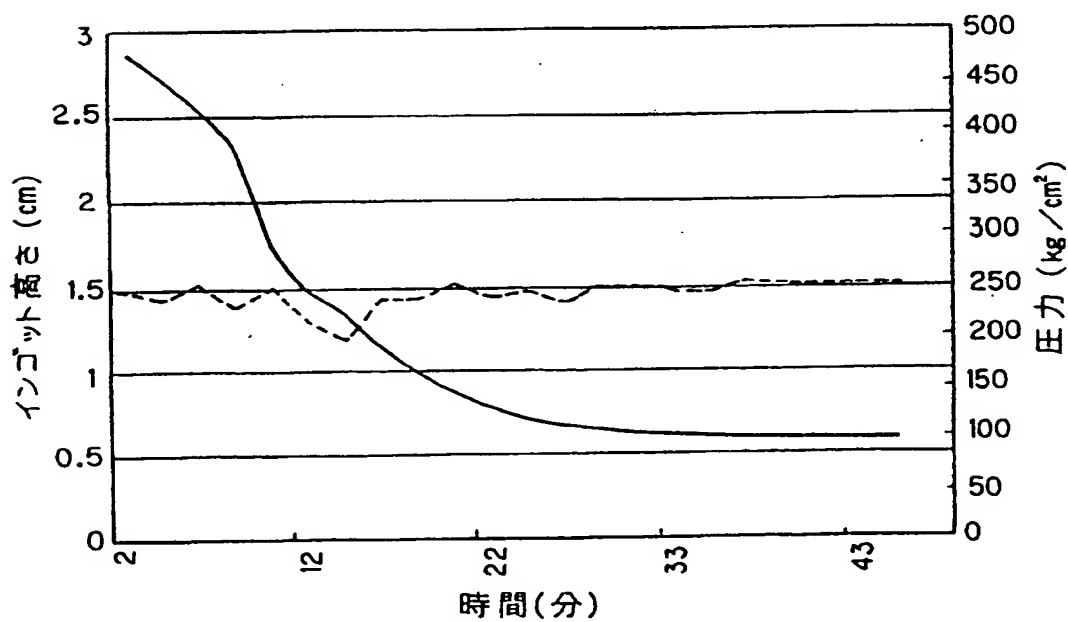


図 25

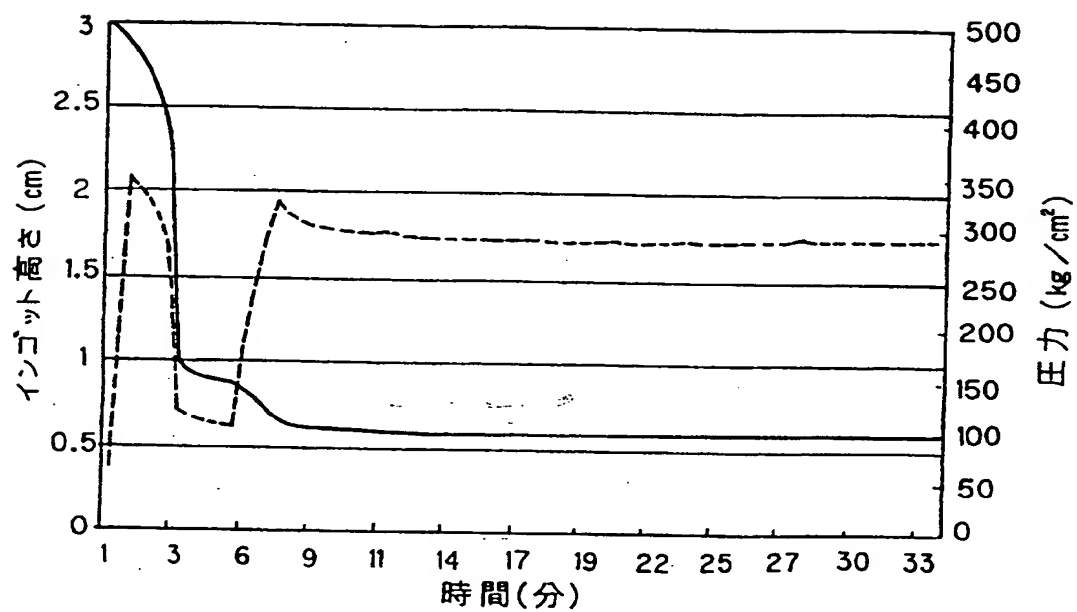




図26

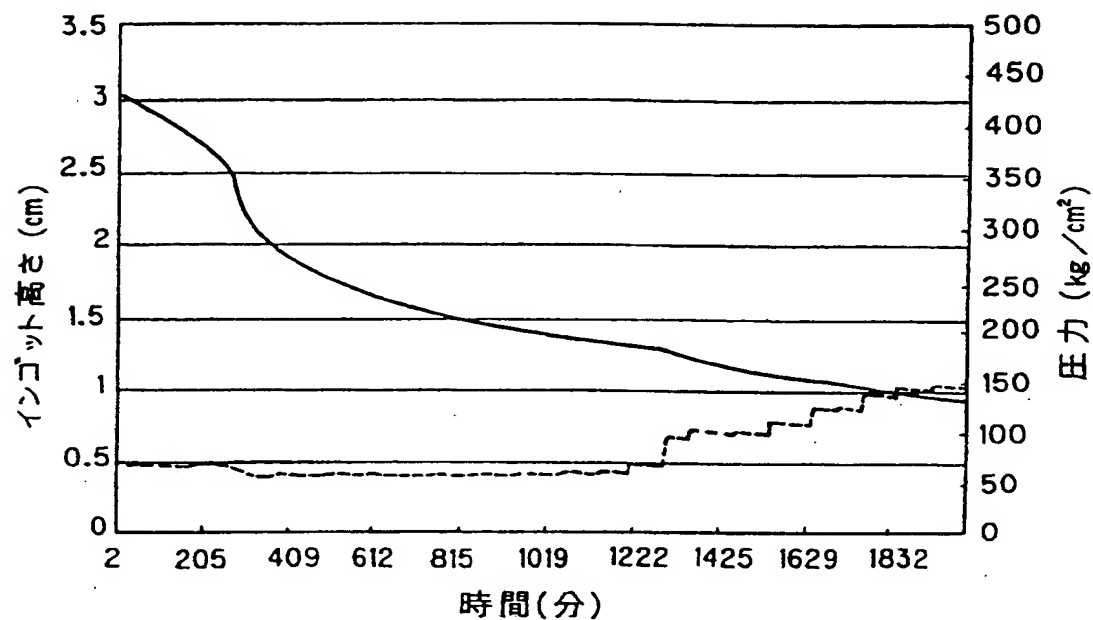


図27

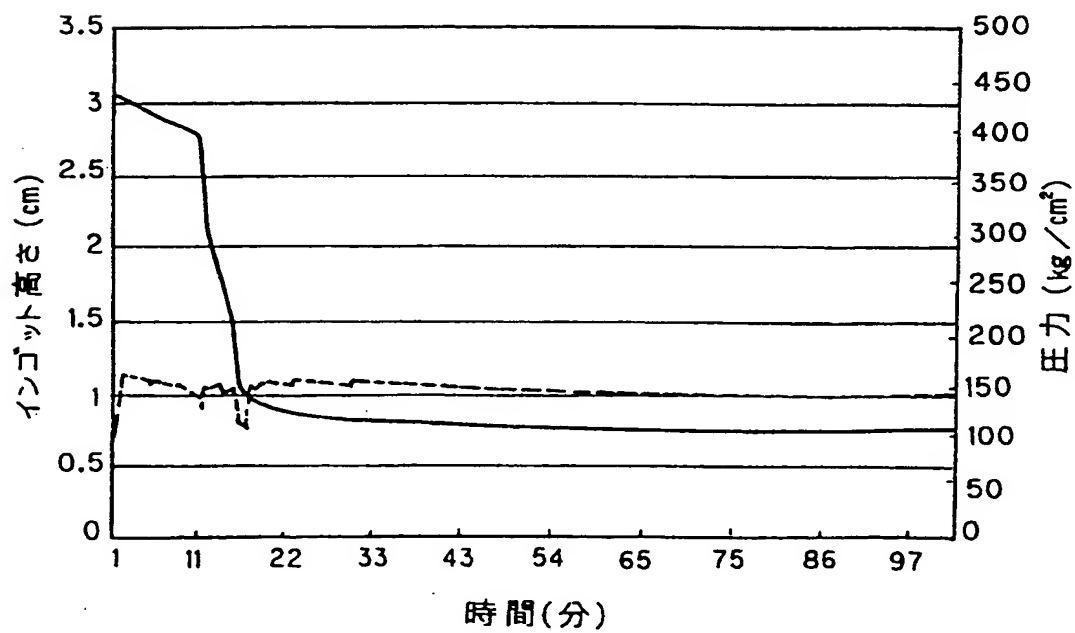


図28

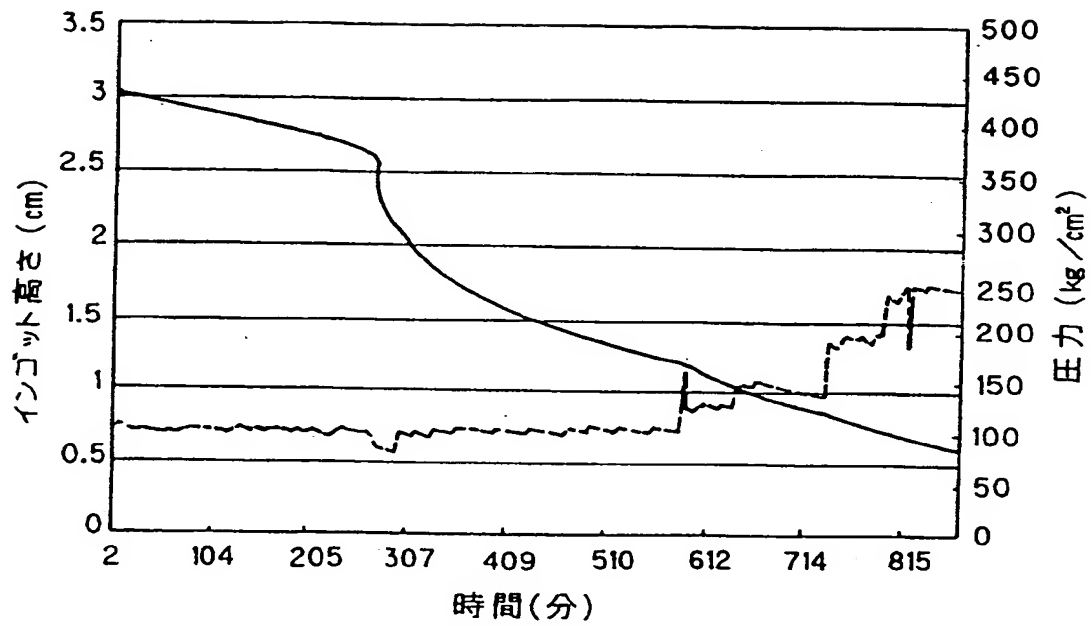


図29

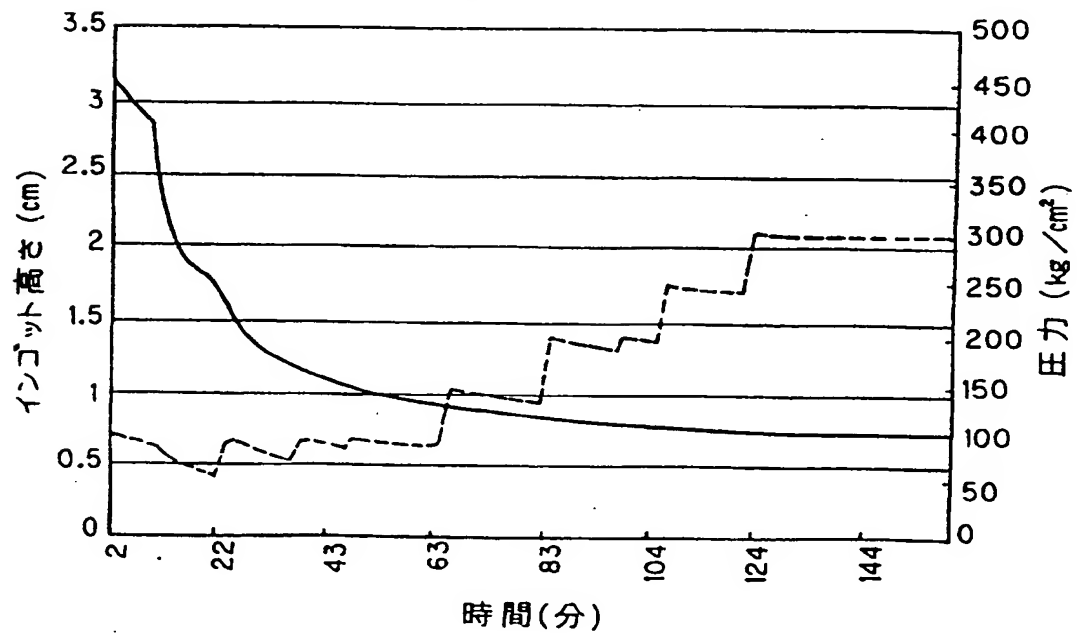
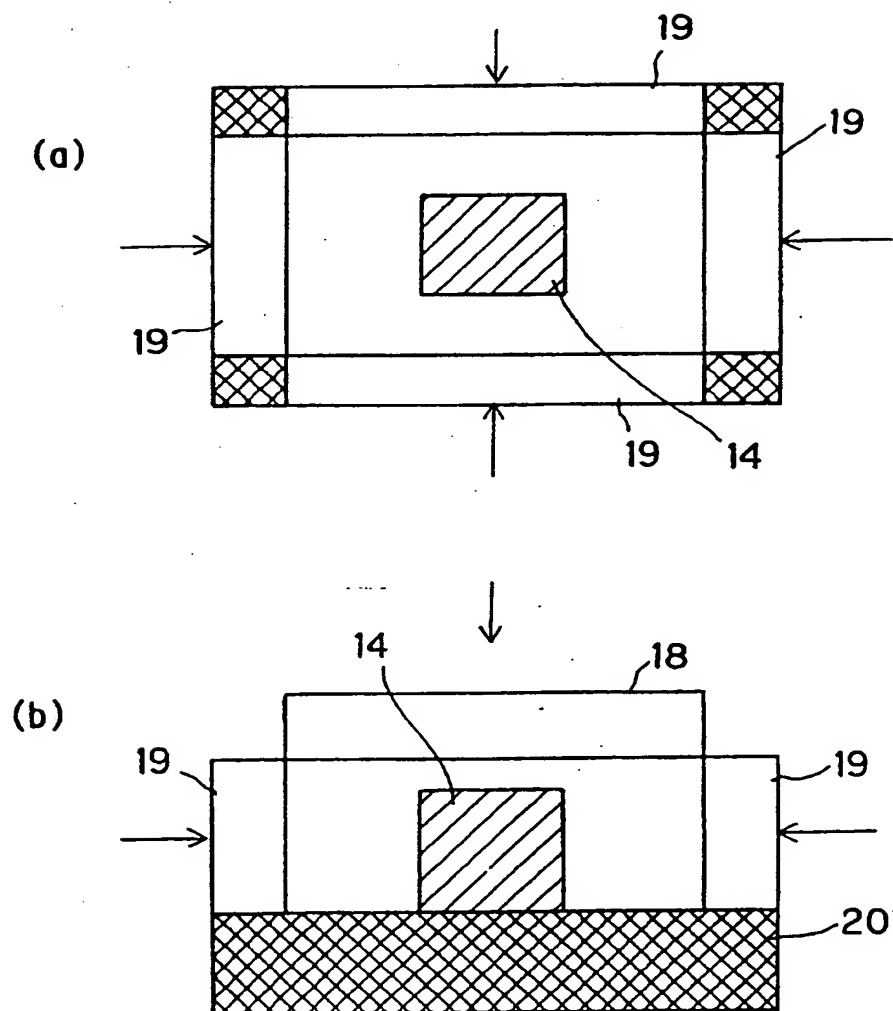


図 30



# 図 31

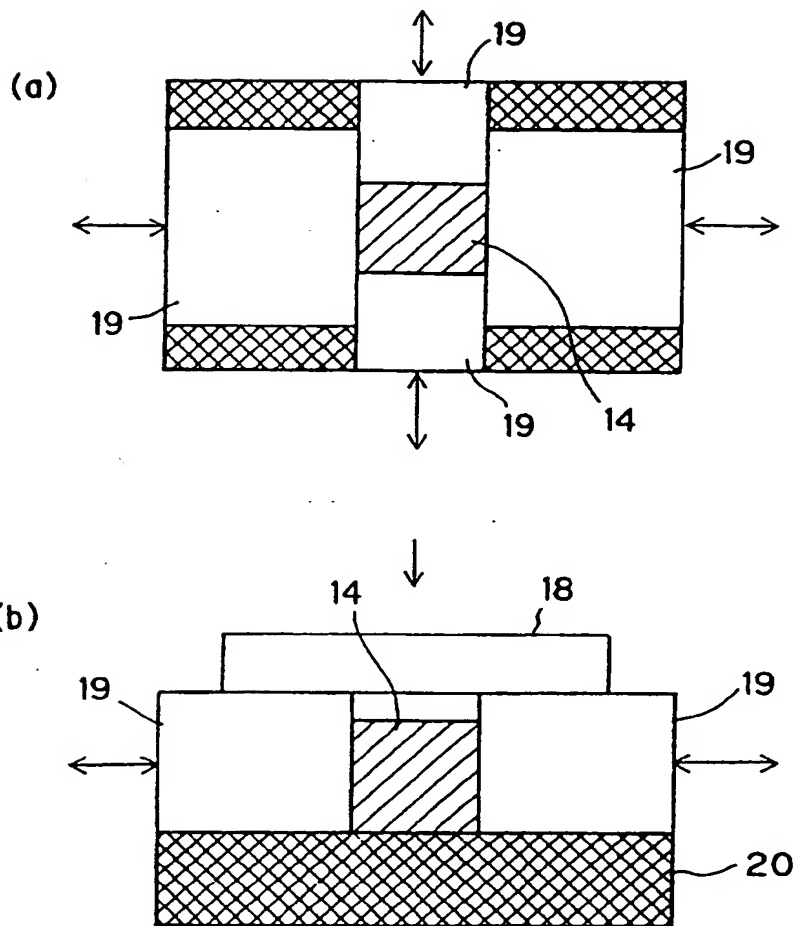


図 32

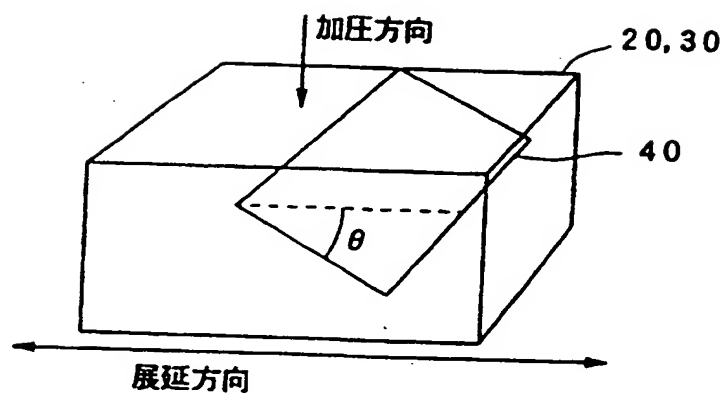


図 33

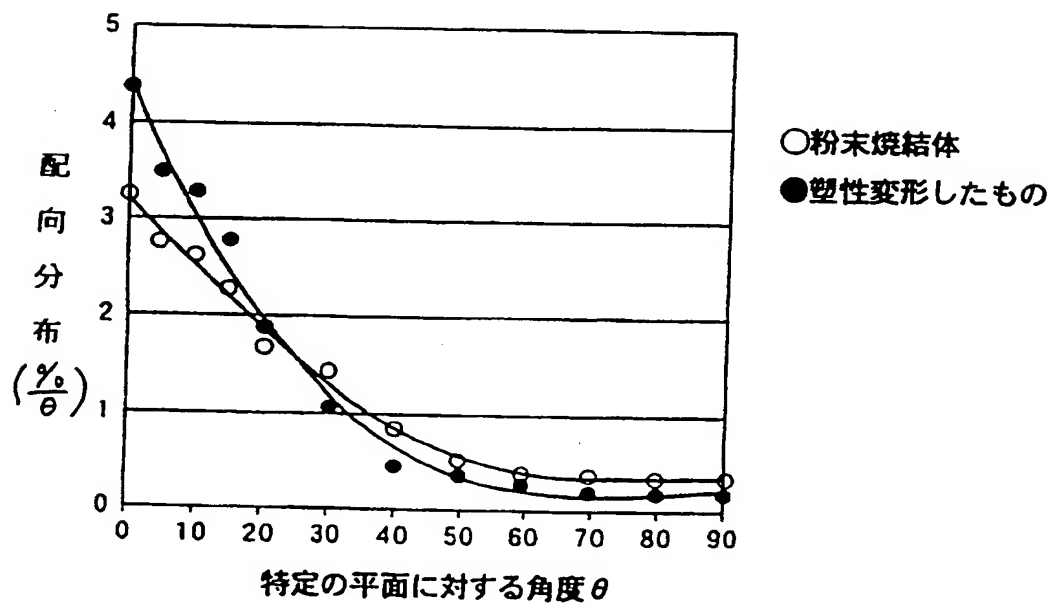
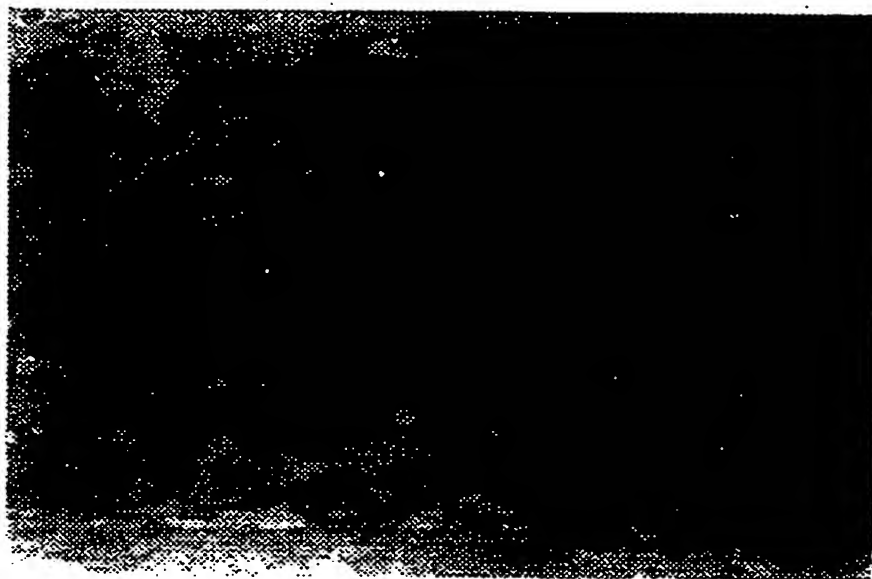


図 34(a)



BEST AVAILABLE COPY

図 34(b)



図 35 (a)

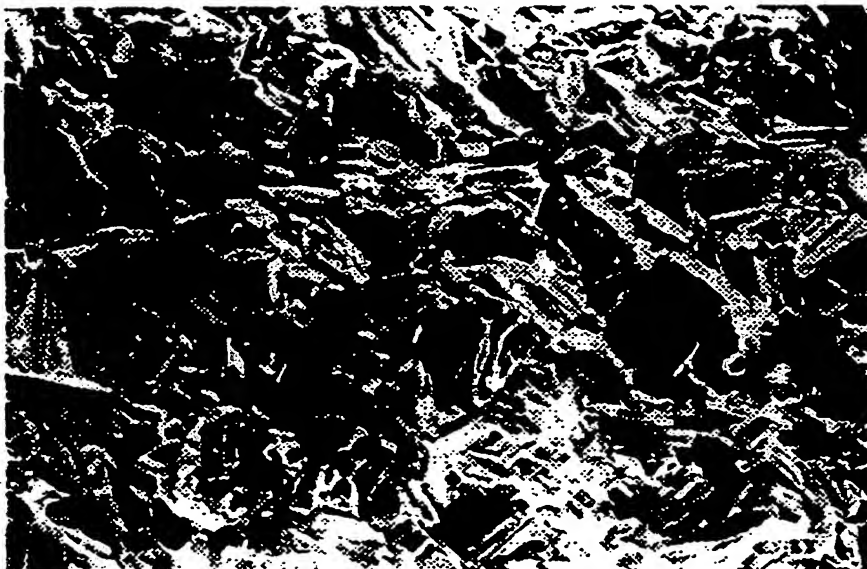
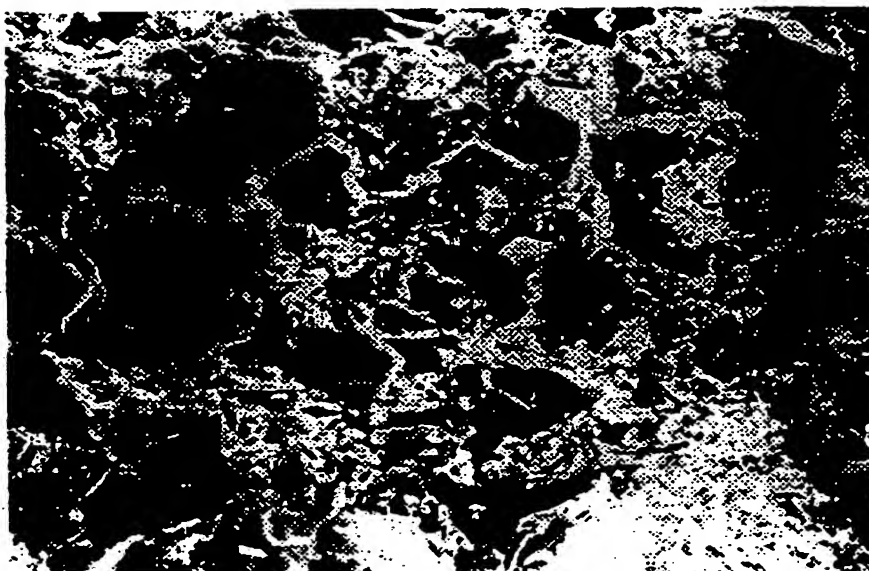


図 35 (b)



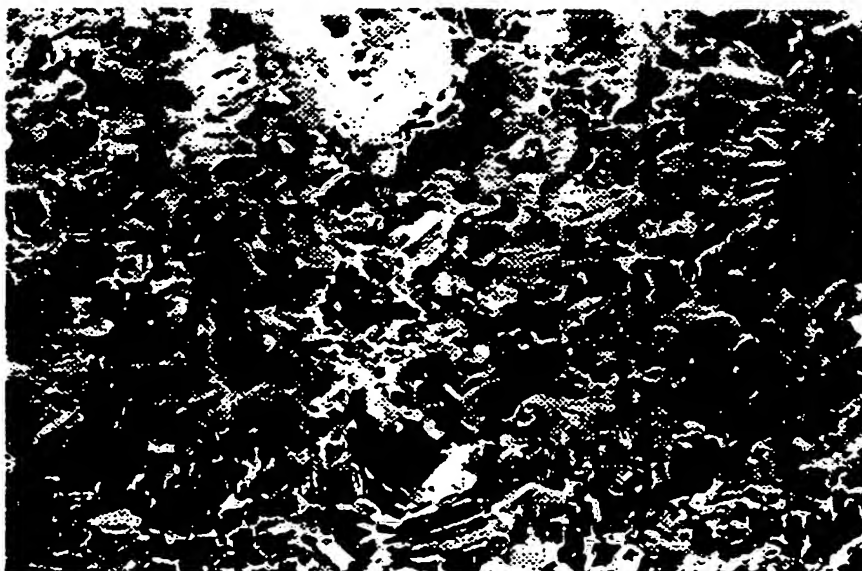
BEST AVAILABLE COPY

図 36 (a)



REST AVAILABLE COPY

図 36 (b)





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03263

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> H01L35/34, H01L35/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> H01L35/34, H01L35/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 63-138789, A (Komatsu Ltd.), June 10, 1988 (10. 06. 88),	36-40, 43, 44
Y	Page 2, upper right column, line 7 to page 3, upper left column, line 12; Figs. 1 to 12 (Family: none)	1, 2, 5-15, 18-21, 28, 30-33, 47, 48
Y	JP, 2-250921, A (Kobe Steel Ltd., Seiko Epson Corp.), October 8, 1990 (08. 10. 90), Page 3, upper left column, line 11 to upper right column, line 10; page 4, lower right column, line 15 to page 5, upper left column, line 6; Fig. 1 (Family: none)	1, 2, 5-15, 18-21, 28, 30-33, 48
Y	JP, 3-16281, A (Komatsu Ltd.), January 24, 1991 (24. 01. 91), Page 1, lower right column, lines 5 to 18; page 3, upper right column, line 16 to lower right column, last line & WO, 9016086, A & EP, 476134, A	1, 2, 5-15, 18-21, 28, 30-33, 48

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
December 9, 1997 (09. 12. 97)Date of mailing of the international search report  
December 16, 1997 (16. 12. 97)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03263

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 3-41780, A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), February 22, 1991 (22. 02. 91), Page 4, upper left column, lines 10 to 15 & EP, 369340, A & CA, 2002921, A & US, 5108515, A & US, 5246504, A	6
Y	JP, 57-172784, A (President of Kyoto University), October 23, 1982 (23. 10. 82), Page 5, upper left column, lines 5 to 16; Fig. 4 & GB, 2097185, A & DE, 3214070, A & US, 4443650, A	12, 13, 48
Y	JP, 3-201577, A (Yamaha Corp.), September 3, 1991 (03. 09. 91), Page 3, upper right column, lines 18 to 20 (Family: none)	28
Y	JP, 1-106478, A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), April 24, 1989 (24. 04. 89), Page 1, lower left column, line 5 to lower right column, line 4; page 3, lower right column, line 1 to page 4, lower left column, line 4 (Family: none)	47
A		16, 17, 25, 26, 45
A	JP, 62-264682, A (Komatsu Ltd.), November 17, 1987 (17. 11. 87), Page 1, lower left column, line 5 to lower right column, line 2; Figs. 1, 2 (Family: none)	12, 13, 48

<b>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</b> Int. Cl. <sup>8</sup> H01L35/34 Int. Cl. <sup>8</sup> H01L35/16		
<b>B. 調査を行った分野</b> 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>8</sup> H01L35/34 Int. Cl. <sup>8</sup> H01L35/16		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1997年 日本国公開実用新案公報 1971-1997年 日本国登録実用新案公報 1994-1997年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
<b>C. 関連すると認められる文献</b>		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP. 63-138789, A (株式会社小松製作所), 10. 6月. 1988 (10. 06. 88), 第2頁右上欄第7行-第3頁左上欄第12行, 第1-12図 (ファミリーなし)	36-40, 43, 44
Y		1, 2, 5-15, 18-21, 28, 30-33, 47, 48
Y	JP. 2-250921, A (株式会社神戸製鋼所、セイコーエプソン株式会社), 8. 10月. 1990 (08. 10. 90), 第3頁左上欄第11行-第3頁右上欄第10行, 第4頁右下欄第15行-第5頁左上欄第6行, 第1図 (ファミリーなし)	1, 2, 5-15, 18-21, 28, 30-33, 48
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09. 12. 97		国際調査報告の発送日 16. 12. 97
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 栗野 正明 電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き). 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	J P. 3-16281, A (株式会社小松製作所), 24. 1月. 1991 (24. 01. 91), 第1頁右下欄第5-18行, 第3頁右上欄第16行-第3頁右下欄下から1行&WO, 9016086, A&EP, 476134, A	1, 2, 5-15 18-21, 28, 30-33 48
Y	J P. 3-41780, A (工業技術院長、出光石油化学株式会社), 22. 2月. 1991 (22. 02. 91), 第4頁左上欄第10-15行&EP, 369340, A&CA, 2002921, A&US, 5108515, A&US, 5246504, A	6
Y	J P. 57-172784, A (京都大学長), 23. 10月. 1982 (23. 10. 82), 第5頁左上欄第5-16行, 第4図&GB, 2097185, A&DE, 3214070, A&US, 4443650, A	12, 13, 48
Y	J P. 3-201577, A (ヤマハ株式会社), 3. 9月. 1991 (03. 09. 91), 第3頁右上欄第18-20行 (ファミリーなし)	28
Y	J P. 1-106478, A (三井金属鉱業株式会社), 24. 4月. 1989 (24. 04. 89), 第1頁左下欄第5行-第1頁右下欄第4行, 第3頁右下欄第1行-第4頁左下欄第4行 (ファミリーなし)	47 16, 17, 25 26, 45
A	J P. 62-264682, A (株式会社小松製作所), 17. 11月. 1987 (17. 11. 87), 第1頁左下欄第5行-第1頁右下欄第2行, 第1-2図 (ファミリーなし)	12, 13, 48